

# 磁性纳米材料在污水中重金属离子处理中的研究进展

李青连<sup>1</sup>, 韩丽娜<sup>1,2</sup>, 常丽萍<sup>1</sup>, 鲍卫仁<sup>1</sup>, 王建成<sup>1\*</sup>

(1. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 综述了目前研究较多的几类磁性纳米材料在废水处理中的应用及其改性研究进展, 主要讨论了水处理过程中的影响因素和吸附机理, 最后分析了该材料在废水处理应用及研究中有待解决的问题, 并展望了该技术的发展趋势。

**关键词:** 磁性纳米材料; 污水处理; 吸附剂

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0028-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.007

## Research process of magnetic adsorbent for treatment of heavy metal ions in wastewater

LI Qing-lian<sup>1</sup>, HAN Li-na<sup>1,2</sup>, CHANG Li-ping<sup>1</sup>, BAO Wei-ren<sup>1</sup>, WANG Jian-cheng<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** As a new adsorbent, magnetic materials have attracted more and more attentions in wastewater treatment due to its easy separation from wastewater and resistance of concentrated treatment of pollution. The use and modification of several kinds of commonly used nanometer magnetic materials for waste water treatment are reviewed in this study. The influencing factors and adsorption mechanism are highlighted. The existing problems needed to be solved in nanometer magnetic materials for wastewater treatment are analyzed. The prospect of the technology is also proposed.

**Key words:** magnetic nanomaterial; waste water treatment; adsorbent

近年来,随着工业化的快速发展,各种水污染的问题日趋严重,已经引起了人们的极大关注<sup>[1]</sup>,在人类所面临的众多水污染问题中,重金属离子( $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{As}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 等)生物难降解的污染物的处理是一个难题<sup>[2]</sup>。这些污染物如果得不到有效及时处理,对生态和人体健康将产生不良影响,而且对国民经济造成重大损失。近些年,国内外学者提出许多有关水污染中重金属的治理方法,如化学沉淀法、化学氧化法、离子交换法、电解法、生物法等,但这些方法存在着成本高、操作复杂或者需要特定条件等缺点。相反吸附法因操作简单、去除效率高、选择性好、成本低而被广泛应用于水溶液中污染物的去除<sup>[3-6]</sup>。常用的吸附剂主要包括活性炭、沸石、黏土、生物质和高分子材料等。然而,大多数吸附剂选择性差,再生困难,易产生二次污染。特别是在吸附之后,吸附剂与废水难以实现

快速、高效分离<sup>[7]</sup>,制约了其在实际过程中的应用。

磁性纳米材料因其具有常规材料所不具备的超顺磁特性、吸附性能好、易于回收利用等优势<sup>[8-9]</sup>,已被研发出来并广泛应用于环境保护<sup>[10]</sup>、生物及医药等领域。尤其在工业废水处理方面具有独特的优势。磁性纳米材料是一种新型的吸附材料,其特有的小尺寸大比表面积等表面效应和磁响应性,使其作为吸附剂时可以高效回收,使用方便,脱附简单,从而避免对水体的二次污染<sup>[11-12]</sup>。与传统吸附剂相比,磁性纳米材料吸附速度更快,吸附效率更高,制备成本低,可循环使用,且对环境的影响小,因此,在废水处理领域的应用已受到越来越多的关注。目前应用较广泛的磁性纳米材料有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒和磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )磁性纳米颗粒等<sup>[13]</sup>。本文中主要介绍目前研究较多的几种磁性纳米材料在污水中重金属离子处理中的应用。

收稿日期:2016-01-23;修回日期:2016-06-16

基金项目:国家自然科学基金(21276170和21006067);煤燃烧国家重点实验室开放基金(FSKLCCA1606)

作者简介:李青连(1989-),女,硕士生;王建成(1978-),男,教授,研究方向为气体分离与净化,通讯联系人, wangjiancheng@tyut.edu.cn。

## 1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒及其改性材料在重金属处理中的应用

### 1.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒在废水处理中的应用

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一种磁性材料在很多领域都有广泛的应用,而纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性材料以其显著的磁性能、表面效应等表现了更加强大的应用功能,在很多领域中均有广泛应用,如生物科技、生物医学、核磁共振成像技术、磁性分离和催化剂<sup>[14]</sup>等方面。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备原料来源广泛,价格低廉,制作工艺简单,在处理污水中重金属的应用中展现出优良的特性,因此在水处理中具有广泛的应用前景。

Shen 等<sup>[15]</sup> 采用共沉淀法和多元醇法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒,并将其应用于包含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  污水的净化,2种方法得到的产物具有不同的尺寸和结构。虽然2种方法制得的纳米颗粒结晶性都很好,但是共沉淀法所得到的产物具有更好的分散性。实验研究发现,吸附剂对离子的吸附量随着粒径的减小或比表面积的增加而增大,吸附效果最好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒的粒径为 8 nm,饱和吸附量达到 35.46 mg/g。

### 1.2 表面功能化的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒在重金属离子处理中的应用

尽管  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒有着很多材料所不具备的优点,但也有一些自身不能克服的缺点,如裸露的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒在空气中极易被氧化,在酸性环境中易腐蚀和团聚,在其表面引入化学稳定性强的活性官能团,可以提高其分散性、抗氧化性和耐酸碱性<sup>[16]</sup>。功能化的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒可以在短时间内对重金属离子具有大的吸附效率<sup>[17]</sup>。如 Shou 等<sup>[18]</sup> 采用共沉淀法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$  磁性复合材料来吸附合成的废水中  $\text{Co}^{2+}$ ,120 min 时吸附达到了平衡状态,实验结果表明,吸附时间、固体含量、pH 及离子强度对吸附效率都有影响,在较低的 pH 下吸附效率受离子强度的影响较大。

Zhang 等<sup>[19]</sup> 采用介孔碳胶囊包裹的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料来处理污水,氮吸附结果表明,样品的比表面积达到了 1 570  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容达到了 3.02  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,多孔结构的材料提供了高的吸附能力和吸附效率。

Gupta 等<sup>[20]</sup> 制备了多层碳纳米管(MWCNT)复合纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性材料的磁性吸附剂,考察了吸附时间、搅拌速度、pH、吸附剂的投入量等对吸附  $\text{Cr}^{3+}$  离子结果的影响,结果表明,MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  比

MWCNT 和活性炭有更高的吸附能力。搅拌速度和 pH 对吸附剂的吸附能力有很大影响,搅拌速度越快吸附能力越强,当增大到 150 r/min 时吸附量达到最大,pH 从 3 到 7 随着 pH 增大吸附量先增大后减小,pH 为 5~6 时吸附量达到最大。吸附剂较大的比表面积和强磁性对净化污水有很大的应用前景。

Parham 等<sup>[21]</sup> 制备了巯基苯并噻唑改进的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒,并将其用来吸附受污染的地表水中的  $\text{Hg}^{2+}$  离子,这种方法操作简单、速度快、效率高,安全,经济效益好,吸附剂制备简单,吸附时间短,在 50 ng/mL 的汞溶液中,与未改进的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒相比,巯基苯并噻唑改进后吸附剂的吸附效率从 43.47% 提高到了 98.6%,完全吸附仅需 4 min,pH 和溶液中高浓度的电解质 NaCl 对汞的移除效率没有太大影响,吸附剂对汞离子的吸附容量为 590  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  及其改性材料在重金属离子吸附中表现了很强的吸附效率,发现在重金属离子的吸附中影响因素主要有吸附时间、搅拌速度、溶液的 pH、吸附剂的投入量和颗粒尺寸等,在污水中重金属离子一定量的情况下吸附时间和吸附剂的投入量都有一个最佳的值,一开始都是随着吸附时间和吸附剂投入量的增大吸附效率逐渐增大,到最佳值时吸附效率达到最大,接下来即使继续增大吸附时间和吸附剂的投入量,吸附效率会保持不变,这主要是由于吸附剂的活性位点与金属离子的吸附达到了平衡。吸附效率一般是随着溶液 pH 的增大先增大后减小,即有一个最合适的 pH,这个最合适的 pH 一般为弱酸性条件。颗粒尺寸越小,对应的比表面积越大,吸附剂与金属离子接触越容易,吸附效率越高。

## 2 磁赤铁矿纳米颗粒及其改性材料在废水处理中的应用

磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )纳米颗粒作为吸附剂比表面积大,吸附效率高,分离操作简单,没有二次污染,而且制备成本低,可用来吸附处理废水中的重金属离子。

Song 等<sup>[22]</sup> 采用一步化学氧化法合成了罗丹宁包裹的磁赤铁矿(PR-MNPS)纳米颗粒来吸附水溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  离子,考察了 pH、金属离子的初始浓度、接触时间对吸附能力的影响,并考察了吸附剂的再生性能。研究发现,这种纳米粒子对  $\text{Hg}^{2+}$  有很好的吸附效果,且非常容易回收。金属离子的吸附能力随着 pH 和溶液初始金属离子

浓度的增加而增大,与 Langmuir 等温吸附模型相比, Freundlich 等温吸附模型能更好地描述  $\text{Hg}^{2+}$  在吸附剂上的化学吸附行为。再生研究表明,磁赤铁矿能有效回收利用并用于再吸附过程中,磁赤铁矿纳米颗粒在废水中经过连续 5 次的吸附-解吸循环过程,磁赤铁矿纳米颗粒的吸附性能不受影响。

Afkhami 等<sup>[23]</sup>成功地用十二烷基硫酸钠改性磁赤铁矿( $\text{SDS}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),并用来吸附染料废水中的甲苯酚蓝、硫磺和健那绿,通过考察溶液的 pH、接触时间、吸附剂浓度以及表面活性剂用量等条件优化出最佳吸附条件,吸附剂在前 4 min 内就可以把 93% 以上的染料去除,对甲苯酚蓝、硫磺、健那绿的最大吸附量分别达到了 200.0、166.7、172.4 mg/g,并采用甲醇和甲醇乙酸的混合物作溶剂考察了对吸附染料的吸附剂解析过程。由于吸附剂内部扩散阻力的作用,吸附过程和解析过程进行得都非常快。

### 3 铁酸盐磁性材料在废水处理中的应用

Jia 等<sup>[24]</sup>通过简单的分解法制备了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  磁性微球,并用其去除模拟废水中的  $\text{Cr}^{6+}$  离子,考察了反应时间的影响,并探讨了吸附机理,结果表明,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  磁性微球可以有效地去除  $\text{Cr}^{6+}$  离子,吸附等温线符合朗格缪尔方程,产物可以通过外加磁场快速分离,表明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  磁性微球可以有效去除水溶液或工业废水中的  $\text{Cr}^{6+}$  离子。

Hu 等<sup>[25]</sup>采用共沉淀法制备了粒径均在 20 nm 左右的 6 种铁酸盐磁性材料,并将其用来吸附电镀废水中的  $\text{Cr}^{6+}$  离子,结果得出不同磁性材料的吸附能力大小为  $\text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。探究了溶液的 pH、震动速度及磁性对吸附效率的影响,吸附剂用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液通过解吸附作用释放吸附的 6 价铬,研究发现,氢氧化钠对铬的解吸附效率超过 90%,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  在最短时间内具有最高的吸附效率 99.5%,是最有潜力的去除重金属  $\text{Cr}^{6+}$  离子的磁性吸附剂,但由于  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  会发生氧化还原反应使  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的再生性能最差。

### 4 壳聚糖等磁性纳米颗粒在废水处理中的应用

壳聚糖是自然界存在的唯一碱性多糖,它的胺基极易形成四级胺正离子,有弱碱性阴离子交换作用,由于游离氨基的存在,壳聚糖类在酸性溶液中具有阳离子型聚电介质的性质,可作为凝聚剂<sup>[26]</sup>,但

在酸性溶液中会溶解,稳定性差,且自身无磁性,因此在吸附有机物之后,很难从废水中得到分离。因此,将壳聚糖制成磁性微球,可提高壳聚糖的应用价值,其在污水处理中主要用作絮凝剂和重金属吸附剂,通过吸附、絮凝、螯合、离子交换、孔道阻碍、磁性作用、再生作用来去除水中的污染物<sup>[27]</sup>。

Zhou 等<sup>[28]</sup>采用  $\alpha$ -酮戊二酸改性壳聚糖磁性纳米颗粒来吸附废水中的铜离子,改进后的纳米颗粒具有超顺磁性,因此在吸附效率和磁分离性能方面明显提高,磁性纳米颗粒的粒径为 30 nm 而且没有团聚现象,研究发现,影响铜离子吸附的主要因素为溶液的 pH、接触时间、吸附剂浓度以及溶液的初始浓度,吸附剂的最大吸附量达到了 96.15 mg/g,明显高于未改进的壳聚糖磁性纳米颗粒,脱附也没有解析滞后现象,吸附剂的高稳定性和强的回复能力使改性的壳聚糖磁性纳米颗粒对铜离子的吸附具有很大的应用前景。

董海丽等<sup>[29]</sup>采用磁性壳聚糖微球吸附的方法来吸附大豆乳清废水中的蛋白质,实验结果表明,在磁性壳聚糖微球投入量为 25 g/L,接触时间为 10 min,温度为 30℃,pH 为 5.0 的条件下,能有效吸附大豆乳清废水中的蛋白质,吸附大豆乳清废水中蛋白质去除率最高达 95.6%。

### 5 结语

磁性纳米材料能高效去除废水中的难降解物质重金属,并被公认为是未来污水处理中最有前景的新型吸附材料。作为一种新型吸附剂,磁性纳米材料与传统的吸附剂相比最大的优势在于具有磁性,可以通过磁分离技术从废水中得到有效分离,不仅能高效去除废水中的杂质,而且成本低,操作简便,有利于材料的循环利用和污染物的集中处理。然而现阶段存在的问题在于并不是所有的污染物都可以通过吸附作用得到去除,而且磁性纳米材料发展时间较短,纳米材料的种类不是很多,大多还处于实验室研究阶段,在实际应用中未得到大规模应用。如何利用廉价的原料制备出粒度更均匀、吸附效果更高的颗粒是今后的主要发展方向。此外,如何进行无毒、无危险性地大规模生产和循环使用过程相关的研究也是亟需解决的问题。

### 参考文献

- [1] Oka T, Kanayama H, Tanaka K, et al. Waste water purification by magnetic separation technique using HTS bulk magnet system[J].

- Physica C: Superconductivity, 2009, 469 (15/16/17/18/19/20): 1849 – 1852.
- [2] Lu L, Li J, Yu J, *et al.* A hierarchically porous  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 524 – 534.
- [3] Tuutijarvi T, Lu J, Sillanpaa M, *et al.* As(V) adsorption on maghemite nanoparticles [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166 (2/3): 1415 – 20.
- [4] Hakami O, Zhang Y, Banks C J. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water [J]. *Water Research*, 2012, 46 (12): 3913 – 3922.
- [5] Ambashita R D, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 180 (1/2/3): 38 – 49.
- [6] Wang Y, Zhang Y, Hou C, *et al.* Facile synthesis of monodisperse functional magnetic dialdehyde starch nano-composite and used for highly effective recovery of Hg(II) [J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 26 – 33.
- [7] He X, Che R, Wang Y, *et al.* Core-nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb(II) in wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 1720 – 1724.
- [8] Kim E-J, Lee C-S, Chang Y-Y, *et al.* Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nanocomposites for the efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(19): 9628 – 9634.
- [9] 李晓桐, 李艳杰, 牛高峰, 等. 磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料的制备及在废水治理中的应用研究 [J]. *辽宁化工*, 2013, 42 (10): 1168 – 1172.
- [10] Hu J, Lo I M C, Chen G. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by  $\delta\text{-FeOOH}$ -coated maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58 (1): 76 – 82.
- [11] 庄福强, 谭瑞琴, 杨晔, 等. 磁性纳米材料在污水中重金属离子吸附应用中的研究进展 [J]. *材料导报 A: 综述篇*, 2014, 28 (3): 24 – 29.
- [12] Figueira P, Lopes C B, Daniel-da-Silva A L, *et al.* Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetite particles: Application to synthetic and natural spiked waters [J]. *Water Research*, 2011, 45(17): 5773 – 5784.
- [13] Girginova P I, Daniel-da-Silva A L, Lopes C B, *et al.* Silica coated magnetite particles for magnetic removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345 (2): 234 – 240.
- [14] Guo J, Wang R, Tjiu W W, *et al.* Synthesis of Fe nanoparticles@ graphene composites for environmental applications [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 225 – 226: 63 – 73.
- [15] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* Tailoring size and structural distortion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for the purification of contaminated water [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18): 4139 – 4146.
- [16] Lin J, Zhou W, Kumbhar A, *et al.* Gold-coated iron (Fe@ Au) nanoparticles: Synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 159(1): 26 – 31.
- [17] Hu H, Wang Z, Pan L. Synthesis of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492(1/2): 656 – 661.
- [18] Shou J, Jiang C, Wang F, *et al.* Fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 207: 216 – 223.
- [19] Zhang Y, Xu S, Luo Y, *et al.* Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3664 – 3671.
- [20] Gupta V K, Agarwal S, Saleh T A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2011, 45 (6): 2207 – 2212.
- [21] Parham H, Zargar B, Shiralipour R. Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 205/206: 94 – 100.
- [22] Song J, Kong H, Jang J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 359 (2): 505 – 511.
- [23] Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution [J]. *Desalination*, 2010, 263(1/2/3): 240 – 248.
- [24] Jia Z, Qin Q, Liu J, *et al.* The synthesis of hierarchical  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  architecture and their application for Cr(VI) adsorption removal from aqueous solution [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 82: 174 – 187.
- [25] Hu J, Lo I, M C, *et al.* Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(3): 249 – 256.
- [26] Chang Y-C, Chen D-H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283(2): 446 – 451.
- [27] 马珊, 肖玲, 李伟. 良分散性磁性壳聚糖纳米粒子的制备及吸附性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2010, (3): 272 – 279.
- [28] Zhou Y-T, Nie H-L, Branford-White C, *et al.* Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with  $\alpha$ -ketoglutaric acid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 330(1): 29 – 37.
- [29] 董海丽, 任晓燕. 磁性壳聚糖微球对大豆乳清废水中蛋白质的吸附作用 [J]. *食品科学*, 2007, (7): 205 – 207. ■