

# 铁基磁性纳米材料吸附废水中 重金属离子研究进展

Research progress in adsorption of heavy  
metal ions in wastewater by iron-based  
magnetic nanomaterial

张波波<sup>1,2</sup>, 张文娟<sup>1</sup>, 杜雪岩<sup>1,2</sup>, 王有良<sup>3</sup>

(1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家  
重点实验室, 兰州 730050; 2 兰州理工大学 材料科学与  
工程学院, 兰州 730050; 3 兰州理工大学  
机电工程学院, 兰州 730050)

ZHANG Bo-bo<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-juan<sup>1</sup>, DU Xue-yan<sup>1,2</sup>, WANG You-liang<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous  
Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;  
2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of  
Technology, Lanzhou 730050, China; 3 School of Mechanical and  
Electrical Engineering, Lanzhou University of  
Technology, Lanzhou 730050, China)

**摘要:** 磁性纳米材料具有较高的生物相容性、良好的吸附性能、易于固液分离等特点, 在水处理方面越来越受到关注。本文主要综述铁基磁性纳米颗粒的分类、常见形态、功能化方法、铁基磁性纳米颗粒和功能化铁基磁性纳米复合材料吸附废水中重金属离子的研究进展, 讨论不同铁基磁性纳米粒子的功能化机理及其在重金属离子吸附过程中的吸附机理, 分析铁基磁性纳米材料在重金属离子吸附应用中易团聚、氧化、稳定性差等问题, 并展望功能化对铁基磁性纳米颗粒吸附废水中重金属离子的发展前景, 为重金属废水的吸附提供更加充足的理论依据。

**关键词:** 磁性纳米粒子; 功能化; 吸附剂; 重金属; 复合材料

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001179

**中图分类号:** O643.36<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0093-10

**Abstract:** Magnetic nanomaterial has been widely used in water treatment due to its high biocompatibility, good adsorption performance, and easy solid-liquid separation. In this paper, the classification, common form, and functional methods of iron-based magnetic nanocomposites as adsorbents to remove heavy metal ions were summarized. The functional principle of iron-based magnetic nanoparticles and the adsorption mechanism of these materials in adsorption process were discussed. In addition, the unsolved problems, include the agglomeration, oxidation, and unstability of iron-based magnetic nanomaterial applied in wastewater treatment were analyzed. Finally, the functionalization on the iron-based magnetic nanomaterial for the removal of heavy metal ions was prospected, which provides more adequate theoretical basis for heavy metal ions in wastewater treatment.

**Key words:** magnetic nanoparticle; functionalization; adsorbent; heavy metal; composite material

随着工业快速发展, 金属电镀、采矿、肥料制造、制革、电池、造纸等行业不断增加, 越来越多的重金属废水被直接或者间接排入到环境中。大量含重金属离子

废水的排放不仅污染水源和土壤, 而且还会造成农作物和水生生物中有害重金属离子的富集, 最终通过食物链进入人体, 对人体产生伤害。因此, 如何更好地处

理重金属废水是当前亟待解决的一个问题<sup>[1-2]</sup>。在重金属处理方法中,吸附法因其具有较高的处理效率以及简单的工艺流程,越来越被研究者所重视,但吸附剂在吸附污染物后难以从水中有效分离和回收,限制了其更加广阔的发展和应用<sup>[3]</sup>。

磁性纳米材料是20世纪80年代逐步发展起来的一种新型功能纳米材料,其特有的小尺寸效应、表面效应和良好的磁响应性,使其吸附污染物后可以高效回收,避免对水体的二次污染<sup>[4]</sup>。与传统吸附剂相比,磁性纳米材料吸附速率快、吸附效率高、制备成本低、可循环使用、对环境的影响小,因此,在废水处理领域的应用已越来越广<sup>[5]</sup>。磁性材料包括纯金属(Fe, Co, Ni)、氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、氧化镍(NiO)、氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、铁硫化物( $\text{FeS}_x$ )、铁氧体( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $M=\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ )、金属合金(Fe-Pt, Al-Ni)等。由于钴、镍等金属有一定的毒性,且废水中成分复杂,利用钴、镍磁性材料吸附处理废水中重金属离子时可能会发生反应,产生一些具有毒性的物质,磁分离后的废水中仍存在的这些残留物质,可能会对生物造成一定的危害<sup>[6]</sup>。相对于钴、镍元素,铁元素来源广泛、价格低廉,更有利于投入实际应用。另外,铁基磁性材料的活性高,能更加高效地吸附废水中污染物<sup>[7]</sup>。因此,采用铁基磁性材料吸附废水中重金属离子具有较大的优势。本文综述了铁基磁性纳米材料的种类、常见形态、对废水中重金属离子的吸附性能、多种铁基磁性纳米材料的功能化方法及功能化后在重金属离子吸附方面的缺陷和优势,同时分析了功能化对各种铁基磁性纳米材料吸附重金属离子的微观机理,最后展望了铁基磁性纳米材料在吸附重金属离子领域的发展趋势。

## 1 常见铁基磁性纳米材料在吸附重金属离子中的应用

常见铁基磁性纳米材料主要有纳米零价铁( $\text{nZVI}$ ),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子及其功能化复合纳米材料。这些纳米材料不但具有优异的磁学性能,而且还表现出纳米材料所特有的小尺寸效应和表面效应,使其在吸附废水中重金属离子方面具有较大的优势。

### 1.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子及其功能化复合材料吸附重金属离子

磁赤铁矿一般可分为天然磁赤铁矿和人工合成磁赤铁矿。天然磁赤铁矿的成分比较复杂,除了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 还含有大量诸如  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  一类的杂质,其纳米化过程有很多不稳定因素,因此天然磁铁矿在

吸附处理废水方面的研究报道较少。而人工合成磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )的研究被大量研究人员所重视。

#### 1.1.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子

磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒具有小尺寸效应、较强的磁性能、相对稳定的物化性质以及多样的合成方法<sup>[8]</sup>等特性,被广泛研究并应用于催化、气敏、药物传输等领域。在重金属吸附方面,磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒也表现出良好的吸附能力。都吉雅<sup>[9]</sup>以自制的尿素铁配合物和三乙二醇为原料,通过结合溶剂热法和原位空气氧化法,一步合成了水分散性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子,所得材料粒径约为 7 nm,比表面积为  $89.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的吸附性能,发现其对  $\text{Cr(VI)}$ 、刚果红和甲基橙均有较好的吸附效果。但小晶粒磁性纳米材料的获得对合成工艺要求过高,难以实现工业化量产。吴永娟等<sup>[10]</sup>以葡萄糖为模板剂,合成了磁性介孔材料  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,其比表面积为  $99.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔容为  $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔径为 33 nm,对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附率保持在 95% 以上。该磁性介孔材料具有大量的介孔孔隙,因此其比表面积相对于其他无孔磁性纳米颗粒更高,吸附重金属离子时可以提供更多的表面活性位点,具有极为优异的吸附性能。同时,保留了较强的外加磁场响应能力,即在提高吸附率的基础上仍具有很好的回收循环再利用能力,但这种磁性纳米颗粒在吸附处理重金属离子时受到溶液本身因素影响较大,如 pH 值和浓度等。纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒具有优异性能的同时,因存在较高的表面能,使其容易发生团聚,从而导致纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  产品不易保存,使用寿命较短,严重阻碍了其工业化应用。

#### 1.1.2 功能化 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的巨大潜能推进了研究者们通过剪裁纳米复合材料的形态和结构,或在纳米颗粒表面修饰官能基团来调整其性质。White 等<sup>[11]</sup>采用聚 L 半胱氨酸(PLCysn)对磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的表面进行功能化处理,合成了对重金属离子具有良好螯合效应的磁性 PLCysn 功能化  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米复合材料,该复合物具有较好的分散性,除  $\text{As(III)}$  之外,对  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  均具有高效的螯合作用,2.5 min 内,金属吸附回收率均超过 50%。Song 等<sup>[12]</sup>利用氧化还原法合成了绕丹宁包覆的磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (PR-MNPs) 纳米颗粒,包覆合成机理如图 1 所示。考察了其在水中  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  和  $\text{Cr(III)}$  的吸附性能。结果发现,这种复合纳米粒子对  $\text{Hg(II)}$  的吸附效果较好,容易回收,经历 5 次吸附-解吸过程后,其吸附性能仍然得到了很好的保持。但是,对  $\text{Hg(II)}$  以外的离子吸附去除效果较差,可能是不

同离子的吸附机制不同所致。同样不可忽视的是,其吸附效率并没有达到理想值,可能是由于废水中存在多种离子,离子间的相互作用影响了其性能。可见纳

米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的功能化有效提高了废水中重金属离子的吸附效果,但是还需进一步提高复合纳米材料的离子选择性。

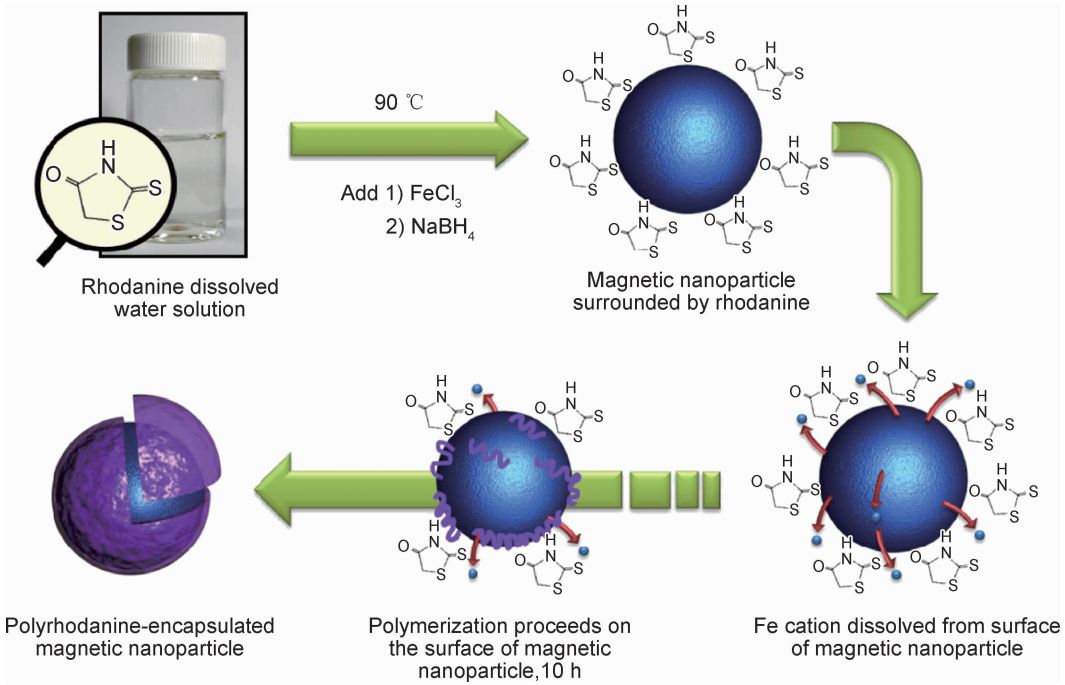


图 1 罗丹宁包覆  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米粒子机理<sup>[12]</sup>  
Fig. 1 Mechanism of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic nanoparticles coated by rodanin<sup>[12]</sup>

1.2 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒及其功能化复合材料吸附重金属离子

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  是磁性材料中不可或缺的一员,其优异的磁学性能使其成为研究的热点。随着纳米材料的发展,纳米化给  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  带来了超顺磁性、大的比表面积和高的反应活性等优异性能,使其在磁性流体<sup>[13]</sup>、生物靶向材料<sup>[14]</sup>、磁分离<sup>[15]</sup>、微波吸收<sup>[16]</sup>等领域有着更广泛的应用。

1.2.1 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒

在吸附重金属离子方面,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  不但具有较强的磁响应性能,其吸附性能也引起了人们越来越多的重视。Wang 等<sup>[17]</sup>采用水热法,以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和聚丙烯酰胺(PAM)为原料,合成了具有高水溶性和稳定性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,并研究了其对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附性能。实验得到了平均粒径 20~25 nm、饱和磁化强度  $83.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、高纯度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,并且在  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}(\text{II})$  离子溶液中显示出高效的吸附能力,2 min 内可达 90%。但  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的吸附性能受到诸多因素的影响,如温度和 pH 值等。成翠兰等<sup>[18]</sup>研究了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附性能,探讨了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量、粒径、吸附温度及 pH 值对吸附效率的影响。结果表明,改变条件后,不同条

件下的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的表面活性和稳定性会表现出较大的差异,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对  $\text{Hg}(\text{II})$  的去除率呈现不同的趋势,吸附容量也随之改变。当控制条件为粒径 6 nm、用量 0.06 g、pH 值 3.5、温度 19 °C 时,得到最佳吸附效果,对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附率可达 97%。另外,由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒中有二价铁的存在,具有一定的还原性,重金属离子的去除存在吸附和氧化还原作用,但对于多数重金属离子来说, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米化所带来的大的比表面起到了关键性的作用。

虽然纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备工艺已较为成熟,并被广泛应用,但由于其具有较强的反应活性和较大的表面能,导致纳米颗粒易发生团聚而失去高的吸附性能,在强酸性或强碱性条件下也容易发生腐蚀,导致变性,限制了其在吸附处理废水方面的应用前景。

1.2.2 功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的功能化能够提高其在吸附重金属离子领域的性能,所以越来越受到人们的关注。目前,功能化处理  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的方法主要可分为无机材料修饰、有机官能团修饰和高分子聚合物修饰。

无机材料修饰磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒多以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒为核,无机材料为壳,形成稳定的核-壳结构,

以更好地保护磁性纳米粒子,避免被氧化,同时无机材料为壳可以提供更多的活性位点,进一步提高吸附性能。目前,作为包覆壳层的物质,如  $\text{SiO}_2$ <sup>[19]</sup>、活性炭<sup>[20]</sup>、碳纳米管<sup>[21]</sup>、石墨烯<sup>[22]</sup>、金属氧化物<sup>[23]</sup>等已被研究人员成功合成,并应用于重金属离子吸附去除,且表现出了优异的性能。但无机材料修饰磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒作吸附剂时,也有着吸附特异性差的缺陷,对于一些低浓度的重金属离子吸附效果不佳。

有机官能团修饰磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒是通过有机小分子与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒间发生特异性化学反应,如硅烷化偶联反应、络合反应和酯化反应等,从而在纳米粒子表面引入活性官能基团。按照官能基团的不同,可将有机官能团修饰磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒所得到的复合物分为羧基功能化磁性复合材料<sup>[24]</sup>、氨基功能化磁性复合材料<sup>[25]</sup>、巯基功能化磁性复合材料<sup>[26]</sup>等。这些复合材料由于结合了不同的活性基团,从而克服了对重金属离子吸附选择性不足的缺点,但其活性基团的有效结合率并不高,导致磁性复合材料表面有机官能团含量较低、吸附容量下降,同时也是由于活性基团的存在,其稳定性和生物相容性等问题尚需进一步优化和提高。

高分子聚合物修饰磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒是目前采用最多的方法,高分子聚合物的引入抑制了磁性纳米颗粒的聚集倾向,同时通过高分子基团的存在增大了磁性纳米颗粒的表面效应。高分子聚合物的引入物质主要为天然高分子聚合物(壳聚糖<sup>[27]</sup>、明胶<sup>[28]</sup>、纤维素<sup>[29]</sup>、淀粉<sup>[30]</sup>等)和人工合成高分子聚合物(聚丙烯酸<sup>[31]</sup>、聚乙烯醇<sup>[32]</sup>、聚苯乙烯<sup>[33]</sup>、聚苯胺<sup>[34]</sup>等),这些物质与磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒结合形成的复合材料对重金属离子均表现出优异的吸附特性。尽管如此,高分子聚合物修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒仍存在吸附容量受限、结构不稳定以及吸附特异性差的问题。

功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料对废水中重金属离子吸附时,一般同时包含了物理吸附、化学吸附和离子交换吸附的共同作用,整个吸附过程大致分为 3 个部分:首先,重金属离子通过静电引力向吸附剂表面移动,该过程系离子交换吸附;然后,与磁性纳米颗粒表面官能基团通过化学吸附进行化学键配位或者螯合等;最后,被吸附在吸附剂表面的重金属离子通过物理吸附,即通过范德华力附着在载体表面和载体内部而达到去除的效果,如图 2 所示<sup>[35]</sup>。

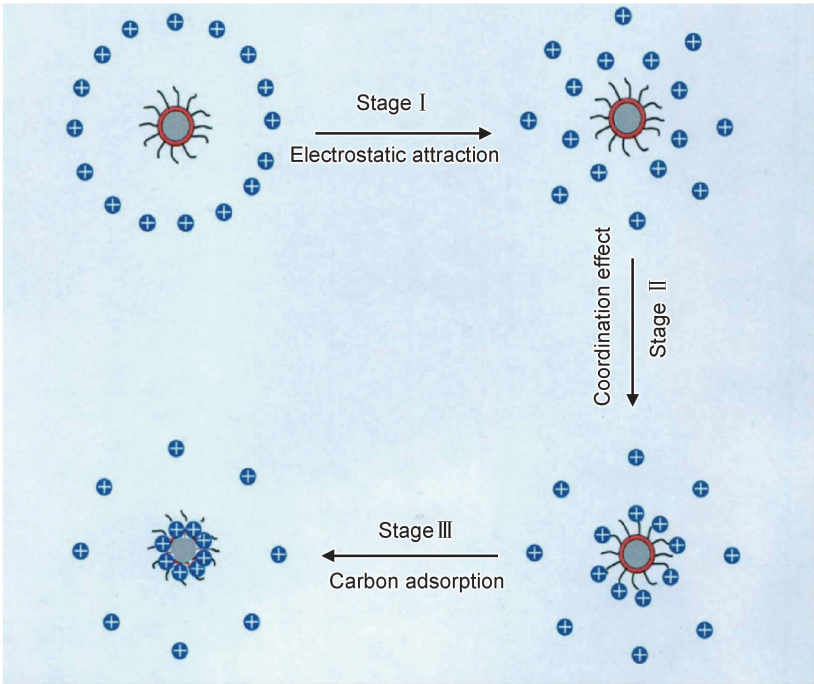


图 2 功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料吸附重金属离子机理<sup>[35]</sup>  
Fig. 2 Mechanism of functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanomaterials adsorbing of heavy metal ions<sup>[35]</sup>

功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料的理论研究和实验室制备已有大量文献报道,部分工艺已实现工业化,但大部分功能化方法在工业化生产时存在操作方法繁

琐、成本过高以及生产过程不稳定等一系列问题。而功能化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性复合材料作为吸附剂去除废水中重金属离子尚存在吸附容量不足、特异性差、理论支撑



不足、结构不稳定等缺陷。

1.3 nZVI 及其功能化复合材料处理吸附重金属离子

nZVI 是一种经过化学合成或晶粒细化处理而得到的纳米尺寸的磁性材料。与传统磁性材料相比, nZVI 具备一系列优异的特性, 如较小的晶粒尺寸、较高的比表面积以及较强的反应活性, 这些特性使其在废水处理领域得到重视, 并且随着研究的深入, 成为磁性材料研究中的一个热点。研究表明, nZVI 颗粒可有效吸附污水中的有机氯化物、无机阴离子、重金属离子、有机染料及农药等污染物<sup>[36]</sup>。

1.3.1 nZVI 颗粒

Yan 等<sup>[37]</sup>和 Li 等<sup>[38]</sup>对比了 nZVI 和微米级零价铁对水体中 Cr(Ⅱ) 的吸附能力, 发现前者具有后者无法相比的重金属离子吸附能力。Sherman 等<sup>[39]</sup>对比了 nZVI 和普通铁粉对水体中的 Cr(Ⅱ) 和 Pb(Ⅱ) 处理能力, 结果表明, 两者吸附重金属离子的能力有 20~30 倍的差距。然而, 如上文所述, 相对于纳米化所带来的较高的比表面积, 其较强的反应活性才是 nZVI 有效吸附水中污染物的主要原因。李钰婷等<sup>[40]</sup>探讨了 nZVI 吸附重金属的机理, 提出了相对于 nZVI 的吸附性能, 其较强的还原性及反应活性在重金属去除中起到了主导作用, 并分别描述了 Cr(VI), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), As(Ⅲ), Pb(Ⅱ) 等重金属离子和 nZVI 的反应过程, 这些过程中均说明氧化还原过程才是重金属去除的主要途径, 即纳米化所带来的小尺寸效应对其吸附性能的提高明显小于其反应活性的提高对其氧化还原性能的影响。Wang 等<sup>[41]</sup>研究了 nZVI 对重金属离子 Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ) 的吸附机理, 显示了 Cu(Ⅱ) 和

Ni(Ⅱ) 的最终去除主要包括氧化还原作用、吸附作用、共沉淀作用, 表明某一种重金属离子的去除往往是多种机理共同作用的结果。庄福强等<sup>[42]</sup>也提出, 当 nZVI 接触空气中的氧或水分时会形成氧化物、氢氧化物, 这些物质将与多种金属离子发生共沉淀作用, 沉淀物生成后附着在吸附剂表面, 从而达到重金属离子吸附去除的目的。

Li<sup>[43,38]</sup>等按照标准电极电位的不同, 将 nZVI 吸附去除重金属离子的机理分为三类(图 3<sup>[43]</sup>): 第一类为标准电极电位低于或非常接近 Fe(-0.41 V) 的重金属, nZVI 对于这类金属的去除仅仅依靠吸附作用, 将重金属离子吸附到 nZVI 颗粒表面形成络合物, 如 Ba(Ⅱ)(-2.90 V), Zn(Ⅱ)(-0.76 V), Cd(Ⅱ)(-0.40 V) 等; 第二类为标准电极电位略大于 Fe(-0.41 V) 的重金属, 如 Ni(Ⅱ)(-0.24 V), Pb(Ⅱ)(-0.13 V) 等, 这类金属离子的去除是吸附和还原共同作用, 一方面可以通过与 Fe 发生氧化还原作用转变为低价或零价金属, 另一方面, 也可通过吸附作用直接去除; 第三类为标准电极电位远大于 Fe 的重金属(-0.41 V), 这类重金属离子的去除主要是还原作用, 通过与铁发生氧化还原反应转变成零价或低价态金属, 并附着在 nZVI 颗粒表面以方便分离去除, 主要有 Cu(Ⅱ)(0.34 V), Ag(I)(0.80 V), Hg(Ⅱ)(0.86 V) 等。另外, 作者详细说明了 nZVI 颗粒对 Cr(VI) 的去除机理: Cr(VI) 首先被 nZVI 还原为 Cr(Ⅲ), 随后被并入 nZVI 的氧化铁壳内, 形成合金状的 Cr-Fe 氢氧化物, 并被固定在纳米铁表面, 其代表公式近似为 (Cr<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>)(OH)<sub>3</sub> 或 Cr<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>OOH(图 4<sup>[38]</sup>)。

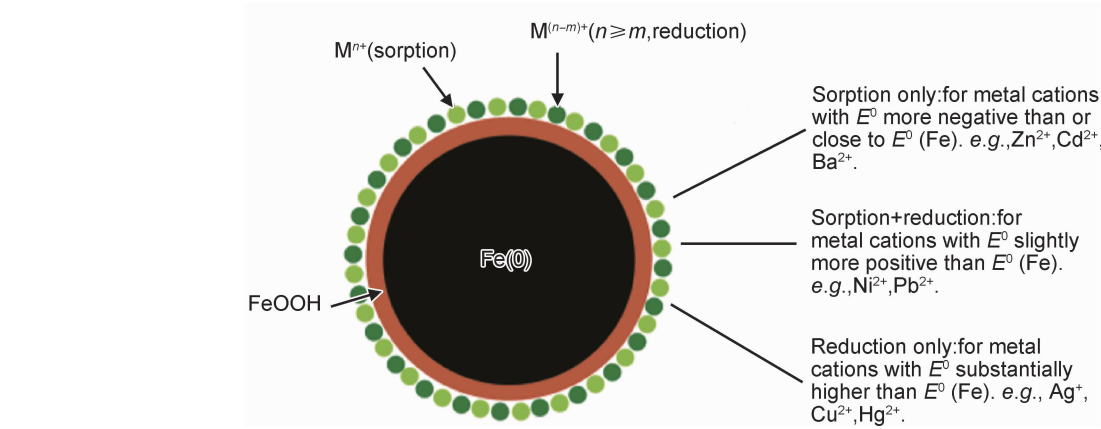


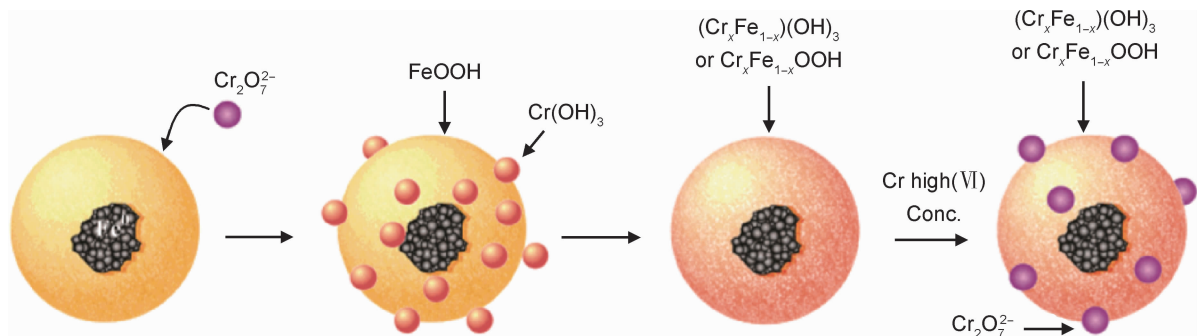
图 3 纳米铁去除重金属离子的机理<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Mechanism of nano-iron removal of heavy metal ions<sup>[43]</sup>

1.3.2 功能化 nZVI 复合材料

nZVI 具有较高的表面能、反应活性以及自身磁性, 导致其颗粒有自发团聚和氧化的趋势, 这给 nZVI

的保存带来了困难, 降低了其实用性。另外, nZVI 的制造成本较高, 对 nZVI 进行功能化处理以提高其使用效率和性能, 同时降低其在实际应用中的用量具有

图 4 纳米铁去除 Cr(VI) 的机理<sup>[38]</sup>Fig. 4 Mechanism of nano-iron removal of Cr(VI)<sup>[38]</sup>

广阔的研究空间。nZVI 的功能化方法主要有金属修饰、表面改性和固体负载等。

金属修饰一般指的是在 nZVI 的基础上引入另一种金属元素,从而改善 nZVI 的性能,已经报道的金属有 Pd<sup>[44-45]</sup>、Ni<sup>[46]</sup>、Cu<sup>[47]</sup>、Au<sup>[48]</sup>等,这些金属的加入提高了 nZVI 的抗氧化性,催化反应过程中产生的[H]对污染物中双键和 C—Cl 键有较强的还原作用,因此对有机污染物的吸附去除更快。但金属修饰存在不可忽视的缺陷——成本较高。

nZVI 的表面改性一般是通过加入表面活性剂、聚合高分子电解质、生物聚合物等提供位阻来降低微粒间的电荷力和偶极力,从而改善 nZVI 的稳定性。已报道的改性物质有壳聚糖<sup>[49-50]</sup>、羧甲基纤维素(CMC)<sup>[51-52]</sup>、蔗糖<sup>[53]</sup>、淀粉<sup>[54]</sup>、植物油<sup>[55]</sup>等。但这些物质对 nZVI 的表面改性多存在产物长期不稳定、负载效果不理想等缺陷。

目前,对于 nZVI 的功能化工作,更多地投入到了负载型 nZVI 的研究和应用上。负载型 nZVI 是将 nZVI 负载在某一种具有独特形貌或者特殊性质的固体载体上,这种方法往往保留了载体的优异性能,并且有效保护 nZVI 的反应活性,增强其稳定性,因此能够更高效地吸附废水中的污染物。常用载体包括碳基、硅基、有机高分子、天然矿物质等。Zeng 等<sup>[56]</sup>以铜藻为原料,制备得到了负载型 nZVI 铜藻基活性炭,并研究了其对水中 Cr(VI)的吸附性能。结果表明,nZVI 以粒径 50~150 nm、球形形态负载在活性炭的孔道内,对水中的 Cr(VI)的吸附分为 nZVI 的还原作用和活性炭的吸附作用。在 pH=2、铁元素含量 30%、温度 30℃时,2 g·L<sup>-1</sup>的 nZVI 负载活性炭对 100 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI)去除率达到 100%,高于同等条件下的活性炭或 nZVI 对 Cr(VI)的去除效率。Sun 等<sup>[57]</sup>采用“双溶剂”还原法向棒状介孔分子筛(SBA-15)孔道内渗入了 nZVI 颗粒,相对于传统还原方法得到了分散性更好、负载量更高的 nZVI/SBA-15 复合材料。吸附废水中

Cr(VI)时,首先 Cr(VI)被复合材料吸收并渗透到分子筛孔隙中,然后被内部的 nZVI 还原为 Cr(III),与吸附剂结合达到去除的目的,吸附高达 99.8%,相对于 nZVI 的吸附率提高了 20%以上,并且 nZVI/SBA-15 复合材料在连续 6 个还原周期内仍保持其活性。Lei 等<sup>[58]</sup>以低浓度的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作为分散剂,制备得到了能够长时间稳定保存的高分子 nZVI 复合材料(nZVI/PSS),其结晶度相较 nZVI 有所增加,表面上 C、OH<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>的含量也有所提高,并比较了相同粒径下的 nZVI 和 nZVI/PSS 对废水中 As(III)的吸附能力,相同条件下 nZVI/PSS 对 As(III)的去除率略低于 nZVI,这可能是由于 PSS 对纳米铁颗粒的包裹减少了 nZVI 的表面活性位点的数量,从而影响了其与 As(III)的接触。

综上所述,nZVI 颗粒在吸附废水中的重金属离子方面具有广阔的应用潜力,其吸附容量高、去除效率高、易回收,但在实际应用过程中不够稳定、分散性差、合成工艺繁琐、成本过高等缺点有待解决。功能化 nZVI 复合材料虽然解决了稳定性差、分散性不好的问题,但可能会对其高的吸附性能产生影响。因此,对于 nZVI 的合成和功能化及其吸附废水中重金属离子的机理还需要更多的研究。

## 2 其他铁基磁性纳米颗粒在吸附重金属离子中的应用

除了上述铁基磁性材料被应用于污水中重金属离子的处理外,其他铁基磁性材料也引起了许多研究人员的关注,如铁硫化物(FeS<sub>x</sub>)和铁酸盐等。

### 2.1 铁硫化物(FeS<sub>x</sub>)

铁硫化物是由一系列具有不同摩尔比的物相所组成的物质,代表物质 FeS,硫化物纳米颗粒具有独特的微观结构和表面化学性质,在小尺寸带来诸多优势的同时,Fe(II)和 S(-II)都具有很强的还原性,对于吸

附处理水中重金属离子有着先天的优势。另外,吸附处理后的重金属硫化物难溶,避免了二次污染。

Ito 等<sup>[59]</sup>在厌氧培养箱中加入铁修饰培养基,培养出一种脱硫弧菌,利用这种细菌产生的 FeS 颗粒对水样中的 As(Ⅲ),Cd(Ⅱ),Hg(Ⅱ),Pb(Ⅱ)进行了吸附性能测试。结果表明,该方法产生的 FeS 纳米颗粒是顺磁性或者反铁磁性的,对重金属离子均有较好的吸附性能,去除率均在 95% 以上。Ozverdi 等<sup>[60]</sup>研究了硫化铁对重金属离子 Cu(Ⅱ),Cd(Ⅱ),Pb(Ⅱ)的吸附效果,结果表明,硫化铁对这 3 种离子的吸附性能由大到小顺序为 Pb(Ⅱ) > Cu(Ⅱ) > Cd(Ⅱ)。吸附过程受到 pH 值、接触时间、吸附剂用量、初始金属浓度和温度的影响,同时在吸附后的固体残渣中 Cu 和 Pb 的含量较少,表明相对于 Cd, Cu 和 Pb 在吸附过程中出现了较明显的脱附现象,这也说明了不同吸附剂对不同重金属离子的吸附存在着不同的机制。Jeong 等<sup>[61]</sup>探讨了 Hg(Ⅱ)/FeS 体系在不同摩尔比下 FeS 对 Hg(Ⅱ)的吸附性能,并提出相同的污染源使用同一种吸附剂处理时,污染物与吸附剂相对浓度的不同,其吸附机制也不同的有关理论支撑,这对实际问题的解决具有指导意义。

因为较小的尺寸和较高的表面能,铁硫化物纳米颗粒也具有易团聚、稳定性差和容易失活等缺陷,保持其在实际应用中重金属离子的吸附效果就必须采取有效措施。一是采取稳定化措施,如稳定剂稳定化、负载型稳定化;二是对铁硫化物进行功能化处理,有巯基功能化、氨基功能化、氰基功能化等<sup>[62]</sup>。

## 2.2 铁酸盐

铁酸盐指的是含有高价铁(Ⅲ,Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ)含氧酸盐,其中Ⅲ,Ⅵ价铁相较于Ⅳ,Ⅴ价更为常见,故一般称三价铁(Ⅲ)的含氧酸盐为铁酸盐,而六价铁(Ⅵ)的含氧酸盐为高铁酸盐,具有代表性的物质如钙钛矿型(MFeO<sub>3</sub>)和尖晶石型(MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。铁酸盐作为一种重要的磁性材料,具有物理性质多样、化学性能稳定、成本低廉、制备工艺简单等特点,使其在磁性液体<sup>[63]</sup>、吸附剂<sup>[64]</sup>、催化剂<sup>[65]</sup>以及吸波材料<sup>[66]</sup>等领域有着广泛的应用和潜力。

铁酸盐应用于重金属离子吸附处理方面的研究始于 20 世纪 70 年代末期,并被应用到实际中。屠萍官等<sup>[67]</sup>在铁酸盐处理含重金属离子废水的基础上提出了铁酸盐处理-铁酸盐包覆的处理方法,完善了铁酸盐处理过程。Lee 等<sup>[68]</sup>研究了高铁酸盐[Fe(Ⅵ)]对水溶液中 As(Ⅲ)的吸附性能,结果表明,在高铁酸盐的浓度为 2.0 mg · L<sup>-1</sup>时,As(Ⅲ)的浓度从 517 μg · L<sup>-1</sup>降到了 50 μg · L<sup>-1</sup>以下,表现出了高效的去除能力,提出

了高铁酸盐主要通过自身水解产物的吸附作用以及氧化还原作用去除重金属离子。武荣成等<sup>[69]</sup>根据 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)都对砷有较强的亲和性,制备了同时含有 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)、可用磁分离方法进行分离回收的磁性吸附材料 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,并对其进行了表征及吸附砷的性能研究。结果表明,该吸附剂对砷的吸附能力与溶液 pH 值有关,在弱酸性及中性条件下,吸附砷的能力最强,同时该吸附剂可以在较高浓度的其他阴离子存在的情况下使用,并保持较高的去除率。Lim 等<sup>[70]</sup>合成了高纯度的高铁酸钾(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>),并研究了其对多种重金属(Cu, Mn, Zn)和天然有机物(NOM)的同时去除。结果表明,单一处理时在每含 0.1 mmol · L<sup>-1</sup>重金属的水样中,使用 0.03~0.7 mmol · L<sup>-1</sup>的高铁酸盐的剂量下,吸附率分别为:Cu: 28%~99%, Mn: 22%~73%, Zn: 18%~100%。处理时同时得到了更高的效率:Cu: 87%~100%, Mn: 31%~81%, Zn: 11%~100%,天然有机物(腐殖酸、富里酸): 33%~86%。这是因为,在加入高铁酸钾之前的重金属离子和天然有机物的混合溶液中,重金属的二价阳离子与天然有机物的负电荷官能团之间发生反应生成了络合物,促进了高铁酸钾对重金属和天然有机物的吸附。同时,对重金属的去除率受到溶液的 pH 值的影响,随着水样 pH 值的增加而增加。Hu 等<sup>[71]</sup>使用化学合成法合成了多种高铁酸根磁性纳米粒子,探索了对电镀废水中 Cr(Ⅵ)的吸附效率,比较了相同条件下不同铁酸根盐的吸附能力,吸附效率由高到低依次为 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,不同铁酸盐的吸附性能表现出较大的差异,这可能与不同铁酸盐吸附机制不同有关。

## 3 结束语

当前,铁基磁性纳米颗粒凭借其较低的成本、良好的磁响应性以及高的表面活性,在吸附废水中重金属离子领域表现出巨大的潜力和广阔的应用前景,因此,探索吸附容量大、吸附速率快、使用寿命长、重复使用更加方便的铁基磁性纳米颗粒越来越受到人们的重视。虽然目前人们探索了很多种类的铁基磁性纳米颗粒,并在吸附废水中重金属离子领域取得了一些进展,但是仍需克服一些问题:(1)常见的铁基磁性纳米颗粒大多存在易团聚和氧化现象,这使得其比表面积和表面活性急剧下降,从而缩短了铁基磁性纳米颗粒的使用寿命,降低了对废水中重金属离子的吸附性能;(2)功能化后的铁基磁性纳米颗粒往往提高了其对废水中某一种或多种重金属离子的吸附效果,但适用性较差,

且功能化给铁基磁性纳米颗粒的重复使用性能带来了一些困难,主要体现在脱附难度大、重复使用率低;(3)铁基磁性纳米颗粒在吸附废水中重金属离子时受到废水的条件影响较大,如废水的酸碱度和废水中其他多种离子的共存。

铁基磁性纳米材料在吸附重金属领域的发展研究应着重于以下4点:(1)未改性的磁性纳米颗粒的稳定性相对较低,功能化是其付诸实际应用的主要途径;(2)由于污染物的种类繁多,成分复杂,磁性纳米材料对不同污染物的吸附处理需要更加明确的理论支持;(3)实验室方面应注重于制备可控形貌尺寸、磁性性能良好、成本低廉、操作简单、吸附性强的磁性纳米复合材料,以便于工业化的生产和应用;(4)将磁性纳米材料和更多的新型材料(如石墨烯、碳纳米管、介孔材料等)相结合,深入地探索其微观结构和不同反应条件下对重金属离子的吸附机理,进一步提高磁性纳米材料对特定重金属离子的选择性、吸附容量与吸附速率,为重金属废水的吸附提供更加充足的理论依据。

#### 参考文献

- [1] 赵宇. 重金属废水污染的危害[J]. 江西化工, 2016(3): 145-146.  
ZHAO Y. The hazard of heavy metal wastewater[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2016(3): 145-146.
- [2] MASSAQUOI L, MA H, LIU X H, et al. Heavy metal accumulation in soils, plants, and hair samples; an assessment of heavy metal exposure risks from the consumption of vegetables grown on soils previously irrigated with wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(23): 18456-18468.
- [3] ZHANG F, LI J, TAN J H, et al. Advance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2013, 32(11): 2749-2756.
- [4] ANGLE R, MOHAMMED Z, MOHAMMED B. Magnetic (nano) materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. a review[J]. Analytical Methods, 2013, 5(18): 4558-4573.
- [5] GONG Z S, DING G S, TANG A N. Preparation and application of magnetic nanoparticles dealing with heavy metal ions[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(2): 231-238.
- [6] JAVED M, USMANI N. Assessment of heavy metal (Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, Zn) pollution in effluent dominated rivulet water and their effect on glycogen metabolism and histology of *Mastomys armatus*[J]. SpringerPlus, 2013, 2(1): 1-13.
- [7] HUANG L H, SUN Y Y, LI L. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic by granular Fe-based adsorbent[C]// International Conference on Computer Design & Applications. Qinhuangdao: IEEE, 2010.
- [8] SUN Y K, MA M, ZHANG Y, et al. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite[J]. Colloids and Surfaces: A, 2004, 245(1/3): 15-19.
- [9] 都吉雅. 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2015.
- DU J Y. Synthesis of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their adsorptive properties[D]. Huhhot: Inner Mongolia Normal University, 2015.
- [10] 吴永娟, 罗鸣, 同俊英, 等. 磁性介孔  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  制备及其处理含 Cr(VI) 废水的应用[J]. 工业水处理, 2014, 34(1): 15-17, 21.  
WU Y J, LUO M, YAN J Y, et al. Preparation of magnetic mesoporous  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and its application to Cr(VI) removal from contaminated water[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(1): 15-17, 21.
- [11] WHITE B R, STACKHOUSE B T, HOLCOMBE J A. Magnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 848-853.
- [12] 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.
- [13] BATEER B, QU Y, TIAN C, et al. Facile synthesis of stable magnetic fluid using size-controlled  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 56(2): 34-38.
- [14] AMSTAD E, TEXTOR M, REIMHULT E. Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications[J]. Nanoscale, 2011, 3(7): 2819-2843.
- [15] BAO J, CHEN W, LIU T, et al. Bifunctional  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for protein separation[J]. ACS Nano, 2007, 1(4): 293-298.
- [16] ZHENG H, YANG Y, ZHOU M J, et al. Microwave absorption and Mössbauer studies of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. Hyperfine Interactions, 2009, 189(1/3): 131-136.
- [17] WANG L, LI J, JIANG Q, et al. Water-soluble  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(15): 4544-4551.
- [18] 成翠兰, 毋伟, 沈淑玲, 等. 纳米四氧化三铁吸附水中汞离子的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2008, 35(3): 5-8.  
CHENG C L, WU W, SHEN S L, et al. Adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  from water by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition), 2008, 35(3): 5-8.
- [19] FAN F L, QIN Z, BAI J, et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  composite particles[J]. J Environ Radioact, 2012, 106(2): 40-46.
- [20] WANG Z, GUO H, YU Y, et al. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with its composition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbon using hydrothermal reaction[J]. Ceramics International, 2016, 302(2): 397-404.
- [21] KRYSZYNA P, MICHALB. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces: A, 2010, 362(1): 102-109.
- [22] VADAHANAMBI S, LEE S H, KIM W J, et al. Arsenic removal from contaminated water using three-dimensional graphene-carbon nanotube-iron oxide nanostructures[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(18): 10510-10517.
- [23] 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]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9628-9634.
- [24] SINGH S, BARICK K C, BAHADUR D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1539-1547.
- [25] ZHAO Y G, SHEN H Y, PAN S D, et al. Preparation and characterization of amino-functionalized nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic polymer adsorbents for removal of chromium(VI) ions[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(19): 5291-5301.
- [26] 徐震耀, 李新. 巯基表面修饰磁性复合纳米粒子用于重金属离子去除的研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(增刊 1): 34-37.
- XU Z Y, LI X. Study on sulfhydryl-functionalized magnetic core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles for removal of heavy metal ions[J]. *Materials Review*, 2015, 29(Suppl 1): 34-37.
- [27] 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(VI) ions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 283(2): 446-451.
- [28] TANG P, SHEN J, HU Z, et al. High-efficient scavenging of U(VI) by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @gelatin composite[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 497-506.
- [29] ZHU H, JIA S, WAN T, et al. Biosynthesis of spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1558-1564.
- [30] AN B, LIANG Q, ZHAO D. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles[J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 1961-1972.
- [31] YAN H, YANG L, YANG Z, et al. Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 371-380.
- [32] LV X, JIANG G M, XUE X Q, et al.  $\text{Fe}^0$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites embedded polyvinyl alcohol/sodium alginate beads for chromium(VI) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 748-758.
- [33] JIANG W, CHEN X, NIU Y, et al. Spherical polystyrene-supported nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  of high capacity and low-field separation for arsenate removal from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 319-325.
- [34] KATAL R, POURKARIMI S, BAHMANI E, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /polyaniline nanocomposite and its application for nitrate removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2013, 19(2): 147-156.
- [35] 王辉. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C 核壳纳米粒子的合成、组装和应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
- WANG H. Synthesis, assembly and application of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C core-shell nanoparticles[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.
- [36] ZHANG X X, XIA X F, ZHOU W, et al. Advance in preparation and application of nanoscale zero-valent iron in environment field[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 29(1): 60-65.
- [37] YAN W L, HERZING A A, KIELY C J, et al. Nanoscale zero-valent iron(nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118(3): 96-104.
- [38] LI X Q, CAO J S, ZHANG W X. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron(nZVI): a study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy(HR-XPS)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2131-2139.
- [39] SHERMAN M P, JOHN G D, THOMAS E M. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2564-2569.
- [40] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1349-1354.
- LI Y T, ZHANG Y L, DAI C M, et al. The advance on removal of heavy metals in water by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1349-1354.
- [41] WANG J, LIU G, LI T, et al. Zero-valent iron nanoparticles (NZVI) supported by kaolinite for Cu(II) and Ni(II) ion removal by adsorption: kinetics, thermodynamics, and mechanism[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 68(8): 1305-1315.
- [42] 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*, 2014, 28(5): 24-29.
- ZHUANG F Q, TAN R Q, YANG Y, et al. Research progress in the application of magnetic nanomaterials for the adsorption of heavy metal ions in wastewater[J]. *Material Review*, 2014, 28(5): 24-29.
- [43] LI X Q, ZHANG W X. Sequestration of metal cations with zero-valent iron nanoparticles-a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy(HR-XPS)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6939-6946.
- [44] LIU H Y, GUO M, ZHANG Y. Nitrate removal by  $\text{Fe}^0$ /Pd/Cu nano-composite in groundwater[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(7): 917-924.
- [45] HE F, ZHAO D Y. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(9): 3314-3320.
- [46] KUANG Y, DU J H, ZHOU R B, et al. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu(II) and monochlorobenzene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 447: 85-91.
- [47] YUAN Y, LI H Q, LAI B, et al. Removal of high-concentration C. I. acid orange 7 from aqueous solution by zerovalent iron/copper(Fe/Cu) bimetallic particles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(7): 2605-2613.
- [48] SU Y M, ADELEYE A S, HUANG Y X, et al. Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles[J]. *Water Research*, 2014, 63: 102-111.
- [49] YOADSOMSUAY T, GRIDANURAK N, LIAO C H. Influence of chitosan on modified nanoscale zero-valent iron for arsenate

- removal[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(38): 1-9.
- [50] LU H F, QIAO X L, WANG W, et al. Effective removal of cadmium ions from aqueous solution using chitosan-stabilized nano zero-valent iron[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 56(1): 256-265.
- [51] LIU H F, CAI Z Q, ZHAO X, et al. Reductive removal of selenate in water using stabilized zero-valent iron nanoparticles[J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(8): 694-703.
- [52] WANG Y, FANG Z Q, KANG Y, et al. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275: 230-237.
- [53] 李卉, 赵勇胜, 杨玲, 等. 蔗糖改性纳米铁降解硝基苯影响因素及动力学研究[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(增刊3): 245-249.
- LI H, ZHAO Y S, YANG L, et al. Influence factors and kinetics of nitrobenzene degradation by sucrose-modified nano-iron[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(Suppl 3): 245-249.
- [54] ALIDOKHT L, KHATAEE A R, REYHANITABAR A, et al. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles in aqueous solution[J]. *Desalination*, 2011, 270(1/3): 105-110.
- [55] 温春宇, 王敏, 董军, 等. 植物油改性纳米铁修复硝基苯污染地下水的研究[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(6): 1048-1052.
- WEN C Y, WANG M, DONG J, et al. Degradation of nitrobenzene in groundwater using vegetable oil modified zero-valent-iron[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2013, 22(6): 1048-1052.
- [56] ZENG G N, WU X, ZHENG L, et al. Preparation of nano zero-valent iron/Sargassum horneri based activated carbon for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2): 530-535.
- [57] SUN X, YAN Y, LI J, et al. SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium(VI) removal from groundwater: mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266(2): 26-33.
- [58] LEI L, LI X Q, YAN Q L, et al. Impacts of poly(styrenesulfonate) on nanoscale zero-valent iron particles: the surface and As(III) removal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(2): 408-414.
- [59] ITO D, MIURA K, ICHIMURA T, et al. Removal of As, Cd, Hg and Pb ions from solution by adsorption with bacterially-produced magnetic iron sulfide particles using high gradient magnetic separation[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2004, 4(2): 1551-1553.
- [60] OZVERDI A, ERDEM M. Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 626-632.
- [61] JEONG H Y, KLAUE B, BLUM J D, et al. Sorption of mercuric ion by synthetic nano crystalline mackinawite(FeS)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7699-7705.
- [62] 孙悦, 周晓馨, 楼子墨, 等. 铁基纳米材料功能化及对水中汞离子的去除[J]. *化学进展*, 2016, 28(8): 1156-1169.
- SUN Y, ZHOU X X, LOU Z M, et al. Functionalized iron-based nano-materials for removal of mercury from aqueous solution[J]. *Chemical Advances*, 2016, 28(8): 1156-1169.
- [63] VAIDYANATHAN G, SENDHILNATHAN S. Synthesis and magnetic properties of Co-Zn magnetic fluid[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(6): 803-805.
- [64] LAN B Y, WANG Y X, WANG X, et al. Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 389-397.
- [65] YAO Y J, YANG Z H, ZHANG D W, et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(17): 6044-6051.
- [66] TARGHAGH H, FAZAEI R. Fabrication and microwave absorption properties of low density polyethylene-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2014, 6(4): 295-300.
- [67] 屠萍官, 玉浦裕. 用铁酸盐包复法处理含重金属离子的废液[J]. *环境与可持续发展*, 1992(2): 13-18.
- TU P G, YU P Y. Treatment of heavy metal waste water with ferrite coating method[J]. *Environment and Sustainable Development*, 1992(2): 13-18.
- [68] LEE Y, UM I H, YOON J. Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5750-5756.
- [69] 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 磁性吸附材料 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 吸附砷的性能[J]. *环境科学*, 2003(5): 60-64.
- WU R C, QU J H, WU C Q. Arsenic adsorption by magnetic adsorbent CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Environmental Science*, 2003(5): 60-64.
- [70] LIM M, KIM M J. Effectiveness of potassium ferrate(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2010, 211(1/4): 313-322.
- [71] HU J, LOL M C, CHEN G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal[J]. *Separation & Purification Technology*, 2007, 56(3): 249-256.

**基金项目:**国家自然科学基金(51703088);甘肃省高等学校科研项目(2017A-010);2018年红柳优秀青年人才计划基金(061805);高分子材料重点实验室开放基金(KF-18-03);博士科研启动基金(061602)

**收稿日期:**2018-09-18;**修订日期:**2019-12-20

**通讯作者:**张文娟(1986—),女,研究员,博士,主要从事磁性材料及多孔材料应用研究工作,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰工坪路287号兰州理工大学校本部(730050),E-mail: wenjuanzhang86@163.com

(本文责编:王 晶)