

磁性微/纳米材料处理水溶液中金属离子研究进展*

杜雪岩, 路翠萍, 马应霞, 王茹娟

(兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要 磁性微/纳米材料具有吸附性能好、化学稳定性好、易再生和易于固液分离等特点, 作为一种新型的功能材料, 在水处理工程中已成为研究的热点。介绍了近年来铁氧化物微/纳米材料、功能化铁氧化物、磁性无机复合微/纳米材料和磁性有机复合微/纳米材料作为吸附剂处理水溶液中金属离子的研究进展, 并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词 磁性微/纳米材料 吸附剂 金属离子 水溶液
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A

Research Progress of Magnetic Micro/nano Materials for Removing Metal Ions from Aqueous Solution

DU Xueyan, LU Cuiping, MA Yingxia, WANG Rujuan

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University and Technology, Lanzhou 730050)

Abstract As a new type of functional materials, magnetic micro/nano materials have been a hot area of research in water-treatment owing to its advantages such as good adsorptivity, good chemical stability, easy recovery and simple solid-liquid separation. The research progress of magnetic adsorbents are introduced, including iron oxide micro/nano materials, functionalized iron oxide, magnetic-inorganic micro/nano composite materials and magnetic-organic micro/nano composite materials for removing metal ions from aqueous solution in recent years, and the future development trend of this materials is prospected.

Key words magnetic micro/nano materials, adsorbents, metal ions, aqueous solution

0 引言

水是人类生活和生产活动中必不可少的重要自然资源。近年来, 随着工农业的迅猛发展以及人口数量的快速增加, 我国不仅面临着水资源日益短缺的问题, 而且水质污染日益严重。其中加工工程、催化剂生产、电气设备、涂料油漆、农业材料等领域的废物废水中含有大量的金属离子, 这些金属离子, 一方面会对自然界的生态平衡及人类的身体健康造成极大的危害; 另一方面, 随着金属离子在许多领域的广泛应用, 金属变得越来越稀少, 所以价格也越来越昂贵。因此, 从废水中分离出这些金属离子, 无论是从经济的角度还是从人类健康的角度来讲都是十分重要的^[1-3]。

吸附法被认为是一种简单、快捷、有效的水处理方法, 在吸附过程中起主要作用的吸附剂在很大程度上决定了该技术能否被成功应用。而磁性微/纳米材料作为一种新型的功能材料, 具有吸附性能好、化学稳定性好、易再生和易于固液分离等特点, 在水处理工程中已成为研究的热点^[4-7]。本文综述了近几年来国内外对磁性微/纳米材料的制备及对水溶液中金属离子去除方面的研究。

1 铁氧化微/纳米材料

1.1 铁氧化物微/纳米材料

Uheida 等^[8]研究了纳米 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对钴的吸附, 结果表明, 这两种吸附剂对钴都具有较快的吸附速率, 在 5.0 min 后吸附达到平衡, 且吸附过程为吸热过程, 高温有利于吸附过程的进行。Wei 等^[9]研究了纳米磁铁矿对水溶液中 Se 的处理, 发现与自然磁铁矿 ($< 5 \mu\text{m}$) 和纳米铁 ($\sim 10 \text{nm}$) 相比, 在酸性水溶液中纳米磁铁矿对 SeO_3^{2-} 具有更高的去除效率。吸附 SeO_3^{2-} 的过程也是自发吸热的过程, 所以高温有利于 Se 的去除。另外, 普通阴离子的出现不会显著地影响纳米磁铁矿对 SeO_3^{2-} 吸附, 这说明小颗粒 ($< 10 \text{nm}$) 的纳米磁铁矿对金属离子具有更好的吸附性能。T. Tuutijärvi 等^[10]比较了商用磁赤铁矿、机械化学法和溶胶-凝胶法制备的磁赤铁矿纳米粒子 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 对 As(V) 的吸附性能。研究表明, 这 3 种粒子都能成功地吸附 As(V) , 其中机械化学法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 As(V) 的吸附量最大, 达到了 50.0 mg/g。

由此可见, 不同方法制备的磁性微/纳米铁氧化物的比

* 国家自然科学基金(51061009); 甘肃省高校基本科研业务费; 兰州理工大学博士基金

杜雪岩: 男, 1971 年生, 博士, 教授, 主要从事磁性纳米复合材料的制备、表征及其性能研究 E-mail: duxy@lut.cn 路翠萍: 女, 1989 年生, 硕士, 从事磁性吸附剂的制备及对金属离子吸附性能研究

表面积和分散能力不同,从而对金属离子的去除效果不同,其中纳米级的磁性铁氧化物对金属离子表现出较好的吸附性能,这为低成本的磁性纳米铁氧化物在处理污水中金属离子方面的应用研究提供了帮助。

1.2 铁酸盐类微/纳米材料

Jia 等^[11]通过两步成孔法制备了磁性介孔 NiFe_2O_4 , 研究了其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能。结果表明,在 pH 值为 2 时去除效果最好,最大吸附量达到 43.68 mg/g,吸附主要是库伦力作用的物理吸附。Ren 等^[12]通过溶胶-凝胶法制备了磁性多孔针尖晶石 MnFe_2O_4 , 研究了其对水溶液中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附。结果表明,由于磁性多孔 MnFe_2O_4 表面的羟基和羧基中的氧与金属离子络合形成络合物,从而使其具有良好的吸附性能,在 pH 值为 6.0 时,对这两种金属离子的最大吸附量分别达到 333.3 $\mu\text{mol/g}$ 和 952.4 $\mu\text{mol/g}$ 。另外,用 HCl 对该吸附剂进行洗脱再生,吸附剂可重复使用 5 次,具有重复使用性能。可见,表面带有的配位官能团使磁性多孔铁酸盐类吸附材料具有更好的吸附性能。

1.3 功能化铁氧化物

Lin 等^[13]合成了氨基功能化的二氧化硅磁铁矿复合物 ($\text{NH}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$), 研究了其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能,发现在 pH 值为 5.5 时吸附量最大,达到了 10.41 mg/g。Karl Mandel 等^[14]以硅酸钠为基体原料制备了一种可重复使用、磁性能可变的磁性二氧化硅纳米复合物,并用硫醇和 $\text{Cu}(\text{II})$ 为交换剂进行改性后将其用于有选择性的去除水溶液中的 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 。结果表明,这种纳米磁铁矿包覆的二氧化硅微粒对 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率分别达到 99% 和 88%。可见这种成本低、合成过程简单快捷、再生容易的吸附剂,有望成为一种能有效去除 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附材料。Pan 等^[15]研究了表面带有巯基官能团的纳米 Fe_3O_4 颗粒 ($\text{SH-Fe}_3\text{O}_4\text{-NMPs}$) 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附。研究发现,吸附效率随着 pH 值的增大而增大,最大吸附量达到 522.9 mg/g,在 Cl^- 存在时 $\text{SH-Fe}_3\text{O}_4\text{-NMPs}$ 对 Hg^{2+} 的吸附量减少,可见巯基改性的吸附剂对 $\text{Hg}(\text{II})$ 具有较好的吸附效果。这是由于除了物理吸附外,吸附剂表面的巯基易于与 $\text{Hg}(\text{II})$ 形成络合物,从而提高了吸附剂的吸附性能。Bahrami 等^[16]研究了用十二烷基硫酸钠(SDS)改性的 Fe_3O_4 对水中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除,在 pH 值为 6 时得到的最大吸附量为 7.466 mg/g。

由此可见,虽然铁氧化物纳米粒子对水溶液中的金属离子具有一定的吸附效果,但是因其表面能高、分散性差,限制了其作为一种稳定的吸附剂用于对水中金属离子的去除。而对铁氧化物纳米粒子进行表面修饰后,使其表面能降低、分散性和稳定性得到提高,同时适当的表面修饰使铁氧化物纳米粒子表面带有反应性配位基团,提高了其对水溶液中金属离子的吸附性能。

2 磁性无机材料复合的微米材料

2.1 磁性碳质吸附材料

传统的活性炭材料由于尺寸小,如果采用传统的过滤方法将吸附剂从吸附液中分离就容易造成堵塞和吸附剂流失

的现象,从而限制了其进一步应用。而在活性炭中引入磁性纳米粒子可使活性炭在外加磁场的作用下很容易从吸附液中分离,从而提高其重复使用性能。

Emily K 等^[17]制备了磁性活性炭粉末吸附剂,根据对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率优化了磁性活性炭粉末的合成条件(主要是 C、Fe 的质量比)。结果表明,当 $m(\text{C}) : m(\text{Fe})$ 为 3 : 1 时,吸附剂的比表面积最接近原活性炭的比表面积,吸附剂对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率可达到 96.3% \pm 9%,回收率可达到 92.5% \pm 8.3%,这表明大部分的汞离子都能被吸附回收。Gong 等^[18]制备了具有分层结构的磁性碳质微球 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CMSs}$), 研究了其对水溶液中重金属离子的吸附。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CMSs}$ 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附量可达到 126 mg/g; 在外加磁场下吸附剂易于分离。这为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CMSs}$ 在水处理方面的应用提供了可能。Wang 等^[19]制备了包覆有一薄层(11 nm)多孔碳的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,研究了其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能。研究发现,酸性水溶液环境有利于吸附的进行,对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率可达 97%,且在处理弱酸性的高浓度污水时表现出较好的吸附性能,吸附是多孔碳的物理吸附和表面羧基的化学吸附共同作用的结果。Cheng 等^[20]结合模板牺牲法和溶剂热处理法制备了直径约为 120 nm (孔洞约 50 nm) 的多孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ 纳米囊。结果表明,吸附剂对多种金属离子表现出优异的亲和性,且去除率大于 90%,其中对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除速率最快,1 min 内去除率达到 99.57%。通过调节 pH 值,实现吸附剂和金属离子的回收再利用。可见,这种吸附剂对水中的金属离子具有优异的去除效果,且吸附剂具有良好的重复使用性能。V. K. Gupta 等^[21]制备了多层碳纳米管(MWCNTs)和纳米铁氧化物复合的磁性吸附剂,研究了其对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附性能。结果表明,与活性炭和 MWCNTs 的吸附性能相比,这种复合材料对铬离子表现出更优异的吸附性能,这说明具有大的比表面积的 MWCNTs/ 纳米铁氧化物磁性复合材料是污水处理中很有前景的吸附材料。可见在吸附碳材料中引入磁性纳米铁氧化物,不仅可以使其易于分离具有重复使用性能,而且,磁性纳米粒子在吸附过程中还起到了协同吸附的作用。

2.2 磁性介孔氧化硅材料

Cao 等^[22]制备了具有多孔壳层结构的纳米磁性硅酸镁复合物 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MgSNTs}(7\text{ nm})$, 并研究了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MgSNTs}$ 对水溶液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附。结果表明, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 都有很好的吸附效果,最大吸附量分别是 200 mg/g 和 430 mg/g,在吸附过程中吸附剂中的 $\text{Mg}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 或 $\text{Cd}(\text{II})$ 发生了交换。在外加磁场下吸附剂易于从水溶液中分离,可有效地实现吸附剂的回收再利用。C. Caparrós 等^[23]利用 Stober 方法结合水热处理制备了介孔磁性二氧化硅小球(PMS)。结果表明,纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均匀地分布在类洞穴结构的二氧化硅基体上,与烧结前热处理制备的 PMS 相比,烧结后热处理得到的 PMS 对水溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附量提高了 15%,对 $\text{Ni}(\text{II})$ 的最大去除率为 85%。

2.3 其他磁性无机微纳米吸附材料

Chen 等^[24]利用共沉淀方法制备了膨润土/铁氧化物磁性复合物,并研究了这种磁性材料对 Ni(II)的吸附。他们发现,虽然磁性膨润土对 Ni(II)的吸附量低于纯膨润土,但是在外加磁场下可快速实现吸附剂从水溶液中的分离,这使其在处理大量污水时具有一定的优势。Xie 等^[25]使用生物废弃物鸡蛋壳制备了一种新型的磁性羟基磷灰石复合物(Fe₃O₄/HAP),并研究了其对水溶液中钴的吸附,在静电吸附、离子交换和表面络合等的共同作用下,对 Co(II)的去除率超过了 92%,最大吸附量达到了 6.9×10^{-4} mol/g,且 Fe₃O₄/HAP 可实现有效快速吸附及简捷磁分离。Silva 等^[26]以 O₂ 作为氧化剂,通过在磁性粒子中沉淀锰氧化物制备了磁性复合物(Mn₃O₄/Fe₃O₄),并研究了这种吸附剂对 As(III)的吸附性能。研究结果表明,这种载有磁性粒子的锰氧化物具有良好的物理和化学稳定性,对 As(III)具有好的吸附效果,可作为稳定的吸附剂去除 As(III)。

磁性无机复合吸附材料结合了磁性材料和无机材料的吸附特性,且具有简捷磁分离的特性,此外,无机材料提高了吸附剂的稳定性,减缓了吸附剂中磁性材料的丢失,使吸附剂能够多次使用。由此可见,磁性无机复合吸附材料可作为一种低成本、易分离回收的磁性吸附剂,有望在去除水溶液中金属离子方面得到广泛的应用。

3 磁性有机材料复合的微纳米材料

磁性螯合树脂近年来因其易再生和对金属离子具有选择性的特点而备受关注。这类具有优良吸附性能、良好再生性能和相应配位体的磁性吸附剂在污水处理领域具有广阔的应用前景^[27-29]。

3.1 磁性壳聚糖吸附材料

Liu 等^[30]结合了纤维素和壳聚糖的可再生性能与生物相容性以及 Fe₃O₄ 的磁性设计了一种磁性混合水凝胶来吸附重金属离子。他们通过对几种不同金属离子的吸附研究发现,其对 Cu(II)、Fe(II)和 Pb(II)具有良好的选择吸附性,平衡吸附量分别为(44.7±5) mg/g、(94.1±7) mg/g 和 (28.1±3) mg/g,其中对 Fe(II)的吸附量最大,这是因为 Cu(II)和 Pb(II)容易与壳聚糖上的氨基形成金属螯合物,而 Fe(II)则容易被水解进而氧化生成易被吸附的 Fe(OH)₃。M. Monier 等^[31,32]制备了以壳聚糖为基体带有不同官能团的磁性交联树脂,并研究其对水溶液中不同重金属离子的吸附。他们考察了影响吸附的因素和磁性树脂对重金属离子的最大吸附量,通过计算热力学数据 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 研究了温度对吸附的影响和吸附过程的吸附机理。Hu 等^[33]研究了乙二胺改性的交联磁性壳聚糖树脂(EMCMCR)对 Cr(VI)的吸附。结果表明,在较低的 pH 值和温度下,吸附剂表现出良好的吸附性能。在吸附过程中,金属阳离子和吸附剂之间既有离子交换作用(化学吸附),也有静电作用(物理吸附)。Podzus 等^[34]制备了磁性壳聚糖微球,对 Cu(II)进行吸附,最大吸附量约为 500 mg/g,吸附剂可用乙二胺四乙酸(EDTA)洗脱,实现吸附剂再生,可见这种吸附剂对 Cu(II)具有良好

的吸附效果,且易再生。Zhang 等^[35]通过在含有壳聚糖和 Fe₃O₄ 纳米颗粒的水溶液中聚合丙烯酸制备了 Fe₃O₄/壳聚糖/聚丙烯酸复合颗粒(Fe₃O₄/CS/PAA)。通过改变加入的羧基和氨基的物质的量比和反应物的浓度控制复合颗粒的大小,使 Fe₃O₄/CS/PAA 的平均尺寸在 100~300 nm 之间,对 Cu(II)进行吸附,最大吸附量可达 193 mg/g,而且吸附剂使用 3 次后,饱和吸附量仍可达 100 mg/g,吸附剂具有良好的重复使用性。

可见,以天然高分子壳聚糖为基体的磁性吸附剂,结构易控易功能化,表面带有特定官能团的壳聚糖使其复合材料对金属离子表现出良好的吸附性能,其作为一种低成本的环境友好型磁性有机复合吸附材料在金属离子去除方面具有可观的应用价值。

3.2 具有螯合或络合作用的其他有机基体磁性复合材料

Huang 等^[36]制备了一种氨基功能化的磁性纳米吸附剂,并研究了其对水溶液中的 Cu(II)和 Cr(VI)的吸附,最大吸附量分别是 12.43 mg/g 和 11.24 mg/g。Tseng 等^[37]合成了带有亚氨基二乙酸的金属螯合配体的磁性聚合物吸附剂(MPA),通过对 Cu(II)的吸附研究发现,pH=4.5 时,吸附效果最佳,在 pH=1.0 时可实现吸附剂的再生。Chou 等^[38]制备了表面接有树枝状大分子的磁性纳米颗粒,并研究了其对 Zn(II)的有效吸附和回收。结果表明,pH 值是影响吸附效果的重要因素,吸附量随着 pH 值的增大而增大,最大吸附量为 24.3 mg/g,当 pH<3 时,吸附的 Zn(II)被解吸,吸附剂在重复吸附-解吸 10 次后,仍然对 Zn(II)具有良好的吸附效果,可见吸附剂具有良好的重复使用性。Tao 等^[39]制备了一种以磁性 Fe₃O₄ 为核、巯基改性结构为壳的磁性微球(350~400 nm),先后对水溶液中的毒性酚类复合物和重金属离子进行吸附,发现这些多功能微球对有毒的酚类化合物和重金属离子(Hg(II)和 Pb(II))都具有优异的吸附性能,对 Hg(II)和 Pb(II)的最大吸附量分别达到了 185.19 mg/g 和 114.7 mg/g;且在吸附毒性有机物之后,除去吸附剂中的 CTAB 可再次吸附金属离子,可见,这种易从水溶液中分离的磁性吸附剂可应用于有机污染物和无机污染物共存的污水处理。Zhang 等^[40]制备出一种磁性弱酸性树脂(NDMC-1),并比较了其 NDMC-0(NDMC-1 前驱体无水解)及 NDMO-1(油酸包覆 γ -Fe₂O₃ 制备的弱酸性树脂)对 Cu(II)的吸附性能。结果表明,NDMC-1 对 Cu(II)的吸附性能较好,这是因为吸附剂水解后形成了羧基,羧基易于与 Cu(II)发生作用形成络合物,从而促进了其对 Cu(II)的吸附,吸附剂具有抗酸性,在 pH=2 时,吸附剂可解吸再重复利用。Abu Zayed M 等^[41]利用羧甲基- β -环糊精(CM- β -CD)对纳米 Fe₃O₄ 进行改性,制备出能在工业废水中有选择性地吸附 Pb(II)、Cd(II)和 Ni(II)的吸附剂,其对 Pb(II)、Cd(II)和 Ni(II)的平衡吸附量分别是 64.5 mg/g、27.7 mg/g 和 13.2 mg/g,对这 3 种离子的吸附顺序为 Pb(II) \geq Cd(II) > Ni(II),对 Pb(II)的吸附效果最好,这是因为吸附剂表面的官能团更易与 Pb(II)发生络合作用。Wang 等^[42]制备出表

面带有氨基的磁性聚甲基丙烯酸-二乙烯基苯微球,并将这种磁性吸附剂应用于水中六价铬离子的吸附研究。结果表明,吸附可在 12 min 内达到平衡,最大吸附量为 231.8 mg/g;使用 Na_2SO_4 溶液对吸附有铬离子的吸附剂解吸,解吸率大于 98%。

具有螯合或络合作用的磁性有机复合物具有易再生、易分离和对金属离子选择性的特点,且原料便宜,易实现自动化操作,尤其在处理大量的废水时,具有更多的优势。因此,这类具有优良吸附性能的磁性吸附剂在污水处理领域具有广阔的应用前景。

3.3 金属离子印迹磁性聚合物复合材料

离子印迹聚合物近年来越来越多地吸引了人们的关注,但其在应用中存在分离困难的缺点,而在离子印迹聚合物内包覆磁性物质,进行磁性改性后,不仅使其具有了磁性特性,还保持了对目标金属离子的吸附选择性。

Luo 等^[43]通过表面分子印迹技术在磁性 Fe_3O_4 表面以 $\text{Cu}(\text{II})$ 为模板分子制备了磁性 $\text{Cu}(\text{II})$ 印迹聚合物,并将其应用于水溶液中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 的富集和分离。研究表明,可回收再生的铜离子超过了 95%,可有效地应用于水溶液中微量 $\text{Cu}(\text{II})$ 的富集和分离。Sadeghi 等^[44]结合溶胶-凝胶法和表面分子印迹方法合成了 $\text{UO}_2(\text{II})$ 印迹的氨基功能化二氧化硅包覆 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,可作为一种新型吸附剂去除 $\text{UO}_2(\text{II})$ 离子。与包覆有未印迹分子的聚合物的磁性吸附剂相比,包覆有印迹分子的聚合物表现出更好的吸附性能,这种方法已被成功地应用于水样品中 $\text{UO}_2(\text{II})$ 的检测。Zhou 等^[45]以 $\text{U}(\text{VI})$ 为模板制备了离子印迹磁性壳聚糖树脂(IMCR),比较了其未离子印迹磁性壳聚糖树脂(NIMCR)对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附效果。结果表明,IMCR 和 NIMCR 最大单层吸附量分别为 187.26 mg/g 和 160.77 mg/g,可见离子印迹磁性壳聚糖树脂对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附量有所提高,吸附后吸附剂可用 0.5 mol/L HNO_3 溶液解吸。Sadeghi 等^[46]合成了 $\text{UO}_2(\text{II})$ 印迹聚合物(IIPs),其中 $\text{UO}_2(\text{II})$ 二元复合物制备的印迹聚合物对水中 $\text{UO}_2(\text{II})$ 的富集率达 98%,吸附量达 38.58 mg/g。Liu 等^[47]以 $\text{As}(\text{III})$ 作为印迹离子成功地合成了生物基 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 浸析壳聚糖颗粒(As-IFICB),并研究了其对水溶液中 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附和去除。结果表明,最大吸附量可达 9.355 mg/g,吸附剂可有效使用 10 次左右。因此,以目标金属离子为模板的金属离子印迹磁性吸附剂因其独特的吸附选择性而备受关注。

4 结语

综上所述,磁性吸附材料吸附水中金属离子已经引起了人们的关注,近几年国内外人员的研究结果表明,磁性吸附材料凭借其优异的吸附性能、易分离和再生性能对水溶液中金属离子的分离回收具有广阔的发展前景。但下面两方面应该加强:(1)积极发展绿色环保磁性吸附材料,研究无毒、无公害、环保型的能广泛使用的新型磁性吸附材料;(2)积极发展低成本的磁性吸附材料,研究合成简单、原料便宜、工艺简捷的能广泛使用的新型磁性吸附材料。随着国内外研究

人员对磁性吸附材料的制备、结构和吸附性能以及对实际污水处理应用研究力度的加大,相信磁性吸附剂这一新型吸附材料在对水溶液中金属离子的处理方面将会得到更加广泛的应用。

参考文献

- 1 Santos A, Judd S. The fate of metals in wastewater treated by the activated sludge process and membrane bioreactors: A brief review[J]. *J Environ Monitor*, 2010, 12(1):110
- 2 Imran Ali. New generation adsorbents for water treatment [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(1):5073
- 3 Ozmen M, Can K, Arslan G, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution by using modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. *Desalination*, 2010, 254(1-3):162
- 4 Jiuhui Q U. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20(1):1
- 5 Ambituashta R D, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 180(1-3):38
- 6 姬丽琴,齐永新,周林成,等. 磁性微米材料吸附环境污染物的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(11):32
- 7 Tanya M Petrova, Ludmil Fachikov, Jordan Hristov. The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: A review[J]. *Int Rev Chem Eng*, 2011, 3(2):134
- 8 Uheida A, Salazar Alvarez Alvarz G, Björkman E, et al. Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 298(2):501
- 9 Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, et al. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(2-3):1415
- 10 Wei X C, Bhojappa S, Lin L S, et al. Performance of nanomagnetite for removal of selenium from aqueous solutions [J]. *Environ Eng Sci*, 2012, 29(6):526
- 11 Jia Z G, Peng K K, Xu L X. Preparation, characterization and enhanced adsorption performance for $\text{Cr}(\text{VI})$ of mesoporous NiFe_2O_4 by twice pore-forming method[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 136(2-3):512
- 12 Ren Y M, Li N, Feng J, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution on magnetic porous ferros spinel MnFe_2O_4 [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2012, 367(1):415
- 13 Lin Y F, Chen H W, Chien P S, et al. Application of bi-functional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185(2):1124
- 14 Mandel K, Hutter F, Gellermann C, et al. Modified superparamagnetic nanocomposite microparticles for highly selective $\text{Hg}(\text{II})$ or $\text{Cu}(\text{II})$ separation and recovery from aqueous solutions[J]. *Appl Mater Interf*, 2012, 4(10):5633
- 15 Pan S D, Shen H Y, Xu Q H, et al. Surface mercapto engineered magnetic Fe_3O_4 nano-adsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2012, 365(1):204
- 16 Bahrami M, Saeed B, Kashkuli H A, et al. Removal of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution using modified Fe_3O_4 nano-

- particles[J]. *Rep Opin*,2012,4(5):31
- 17 Faulconer E K, Reitzenstein N V H, Mazyck D W, et al. Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery[J]. *J Hazard Mater*,2012,199-200:9
 - 18 Gong J M, Wang X Q, Shao X L, et al. Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite-carbonaceous spheres[J]. *Talanta*,2012,101(15):45
 - 19 Wang H, Yu Y F, Chen Q W, et al. Carboxyl-functionalized nanoparticles with magnetic core and mesopore carbon shell as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. *Dalton Trans*,2011,40(3):559
 - 20 Cheng K, Zhou Y M, Sun Z Y, et al. Synthesis of carbon-coated, porous and water-dispersive Fe₃O₄ nanocapsules and their excellent performance for heavy metal removal applications[J]. *Dalton Trans*,2012,41(19):5854
 - 21 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 Res*,2011,45(6):2207
 - 22 Cao C Y, Wei F, Qu J, et al. Programmed synthesis of magnetic magnesium silicate nanotubes with high adsorption capacities for lead and cadmium ions[J]. *Chem Eur J*,2013,19(5):1558
 - 23 Caparrós Vázquez C M, Benelmekki M, Martins P M, et al. Hydrothermal assisted synthesis of iron oxide-based magnetic silica spheres and their performance in magnetophoretic water purification[J]. *Mater Chem Phys*,2012,135(2-3):510
 - 24 Chen L, Yu S M, Huang L L, et al. Impact of environmental conditions on the removal of Ni(II) from aqueous solution to bentonite/iron oxide magnetic composites[J]. *J Radioanal Nucl Chem*,2012,292(3):1181
 - 25 Xie H Q, Wu D L, Jiao Z, et al. Kinetic and thermodynamic sorption study of radiocobalt by magnetic hydroxyapatite nanoparticles[J]. *J Radioanal Nucl Chem*,2012,292(2):637
 - 26 Silva G C, Almeida F S, Ferreira A M, et al. Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As(III) from aqueous solutions[J]. *Mater Res*,2012,15(3):403
 - 27 Mariani G, Fabbri M, Negrini F, et al. High-gradient magnetic separation of pollutant from wastewaters using permanent magnets[J]. *Sep Purif Techn*,2010,72(2):147
 - 28 Shaidan N H, Eldemerdash U, Awad S. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique[J]. *J Taiwan Inst Chem*,2012,43(1):40
 - 29 Guo P, Huang F, Huang Q, et al. Biodiesel production using magnetically stabilized fluidized bed reactor[J]. *Renew Energy*,2012,38(1):10
 - 30 Liu Z, Wang H S, Liu C, et al. Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions[J]. *Chem Commun*,2012,48(59):7350
 - 31 Monier M, Ayad D M, Wei Y, et al. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin [J]. *J Hazard Mater*,2010,177(1-3):962
 - 32 Monier M. Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base[J]. *Int J Biol Macromol*,2012,50(3):773
 - 33 Hu X J, Wang J S, Liu Y G, et al. Adsorption of chromium(VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *J Hazard Mater*,2011,185(1):306
 - 34 Podzus P E, Debandi M V, Daraio M E. Copper adsorption on magnetite-loaded chitosan microspheres: A kinetic and equilibrium study[J]. *Physica B*,2012,407(16):3131
 - 35 Zhang S, Zhou Y F, Nie W Y, et al. Preparation of Fe₃O₄/chitosan/poly(acrylic acid) composite particles and its application in adsorbing copper ion(II)[J]. *Cellulose*,2012,19(6):2081
 - 36 Huang S H, Chen D H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. *J Hazard Mater*,2009,163(1):174
 - 37 Tseng J Y, Chang C Y, Chen Y H, et al. Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu(II) ion[J]. *Colloids Surf A*,2007,295(1-3):209
 - 38 Chou C M, Lien H L. Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc(II) from aqueous solutions[J]. *J Nanopart Res*,2011,13(5):2099
 - 39 Tao S Y, Wang C, Ma W, et al. Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants[J]. *Microp Mesop Mater*,2012,147(1):295
 - 40 Zhang M C, Zhou Q, Zhou Y, et al. Efficient adsorption and desorption of Cu²⁺ by a novel acid-resistant magnetic weak acid resin[J]. *Chin Chem Lett*,2012,23(11):1267
 - 41 Badruddoza A Z M, Shawon Z B Z, Daniel T W J, et al. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Carbohydr Polym*,2013,91(1):322
 - 42 Wang Q, Guan Y P, Liu X, et al. High-capacity adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using magnetic microspheres by surface dendrimer graft modification [J]. *J Colloid Interf Sci*,2012,375(1):160
 - 43 Luo X B, Huang Y N, Deng F, et al. A magnetic copper(II)-imprinted polymer for the selective enrichment of trace copper(II) ions in environmental water[J]. *Microchim Acta*,2012,179(3-4):283
 - 44 Sadeghi S, Aboobakri E. Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions[J]. *Microchim Acta*,2012,178(1):89
 - 45 Zhou L M, Shang C, Liu Z R. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins[J]. *J Colloid Interf Sci*,2012,366(1):165
 - 46 Sadeghi S, et al. Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions[J]. *React Funct Polym*,2007,67(10):96
 - 47 Liu B J, Wang D F, Li H Y, et al. As(III) removal from aqueous solution using α-Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions[J]. *Desalination*,2011,272(1-3):286

(责任编辑 周媛媛)