

综述与专论

纳米铁的制备及其去除污染物效果的研究进展

孙艳秋,柳听义,燕志芳,王志如,杨艺琳

(天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室,天津 300387)

摘要:纳米铁是近几年兴起的一种特殊材料,它能够有效去除有机物、重金属和硝酸盐等多种污染物,已越来越多的被应用于土壤和地下水污染修复的研究。主要介绍两方面内容,第一总结多种纳米铁的制备方法尤其是对化学法进行详细介绍,并对其优缺点进行比较分析;第二介绍纳米铁的各种改性材料,并探讨不同改性材料能够去除水体多种污染物以及去除效果。最后对纳米铁的制备以及完善改性材料提出合理建议,为纳米铁材料有效去除水体污染物及其广泛应用提供参考。

关键词:纳米铁材料;污水处理;制备方法;地下水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)03-05

PROGRESS IN THE RESEARCH ON THE PREPARATION OF IRON NANOPARTICLES AND THEIR EFFECTS ON REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WASTEWATER AND SOIL

SUN Yan-qiu, LIU Ting-yi, YAN Zhi-fang, WANG Zhi-ru, YANG Yi-lin

(Tianjin key laboratory of water resources and environment, Tianjin Normal University,
Tianjin 300387, China)

Abstract: Nanoscale zero-valent iron (NZVI) is a kind of special material emerging in recent years. Many contaminants, including organics, heavy metals and nitrates can be effectively removed by NZVI. NZVI has been more and more widely used in the remediation of contaminated soil and groundwater. Two aspects were mainly introduced. Firstly, a variety of preparation methods of NZVI were summarized and the chemical method was introduced in detail. The advantages and disadvantages of two methods were also comparatively analyzed. Secondly, all kinds of modified materials of NZVI were provided and the effect of different materials on the removal rate of various pollutants from wastewater was discussed. Finally, the suggestions were reasonably proposed for the preparation of NZVI and the improvement of modified materials. The references are also provided for effectively removal of water pollutants by NZVI and its wide range of applications.

Key words: nanoscale zero-valent iron (NZVI); wastewater treatment; preparation method; groundwater

收稿日期:2015-10-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21307090);天津市科委应用基础与前沿技术研究计划重点项目(14JCZDJC41000)

第一作者简介:孙艳秋(1990~),女,在读硕士研究生,主要从事污水处理与资源化的研究。

近年来随着工业的快速发展,重金属离子成为水体污染的重要污染物之一。不仅影响农作物的产量与质量,更严重危害人类身体健康。常见的去除重金属离子的方法有离子交换、吸附法、溶剂萃取等。人们也提出了一些新技术,其中用纳米铁处理污水的研究得到了极大关注。纳米铁比表面积大且还原性强,不仅保留了普通铁离子对污水的处理效果,而且铁离子与污水接触面增大,具有更强的吸附能力^[1]。

纳米铁最早应用于地下水原位修复,通过氧化作用将污染物还原降解为无毒或者毒性更小的产物。但纳米铁在水污染处理中尚存在一些问题,纳米铁暴露在空气中易自燃,缓慢接触空气会被

氧化,在其表面生成氧化铁膜损失其表面活性。由此可知,对纳米铁的制备及改性的研究非常必要,而通常是用气相、液相、固相法制备纳米铁,并在此基础上对其改性,使纳米铁的性质更加趋于稳定。

1 纳米铁的制备方法

制备纳米铁的方法较多。目前制备纳米铁的主要方法有物理法和化学法^[2]。

1.1 物理法

物理法主要包括:蒸发冷凝法、溅射法、高能球磨法、深度塑性变形法、混合等离子体法和冷冻干燥法。各种制备方法的优缺点如表1所示。

表1 六种制备纳米铁物理法的优缺点

方法	优点	缺点
蒸发冷凝法	结晶组织好,纯度高,粒径小,表面清洁,分散性好,粒度整齐、易控制 ^[3]	成本高,耗能大,操作时要求高温难度较大
溅射法	不用坩埚,蒸发材料的放置方向不考虑,蒸发面大,可制备铁化合物和复合物,纯度高,粒径小 ^[4]	消耗能量大,成本高
高能球磨法	工艺简单,成本低,效率高,产量大,经济性好,易实现产业化 ^[5]	周期长,纯度低,颗粒不均匀,磨机结构复杂,易磨损 ^[6]
深度塑性变形法	工艺简单,成本低,无孔洞,致密性好。有可能实现工业化生产	结晶组织不好,纯度低,不稳定,粒径不好控制
混合等离子体法	颗粒均匀,粒径小,纯度高,等离子体中活性组分利于反应进行,粒径易控制 ^[7]	成本高,能量消耗大,设备昂贵
冷冻干燥法	避免偏析现象的发生,颗粒均匀,成分单一,分散性好,纯度高、活性好 ^[8]	对温度要求高

表1对比了各种制备纳米铁物理方法的优缺点,由于纳米铁易被氧化,所以制备时必须隔绝氧气,而且现配现用,在制备过程中考虑经济成本是必要的。高能球磨法和深度塑性变形法的成本低,工艺简单,产量大,是经济性比较好的制备方法。其他方法如蒸发冷凝法、冷冻干燥法、热等离子体法等方法都要求高温,操作难度大,一般不宜达到。就产品效果而言,蒸发冷凝法、冷冻干燥法和混合等离子体法是比较好的,所制备的纳米铁颗粒小,纯度高。就环境保护而言,高能球磨法是将金属粉末挤压破碎为超细粒子,深度塑性变形法是对实验材料施加准静态压力,溅射法是将阴阳两极的蒸发材料上通入直流电压,这些都是比较环保的制备方法。而冷冻干燥法中熔融铁盐经喷雾化、冷却干燥等程序,金属盐类没有完全被分解,容易造成污染。

1.2 化学法

化学法主要包括:化学还原法、活性氢-熔融金属反应法、微乳液法、电沉积法和热解羰基铁法。各种制备方法的优缺点如表2所示。

由表二可知,从经济成本的角度考虑,电化学沉积法和液相还原法成本最低,其中液相还原法操作简单、产量大、成本低,是目前最常用的纳米铁制备方法之一。微乳液法虽然设备简单但是还原剂价格高。热解羰基铁法和气相还原法成本较高且工艺复杂。就产品效果而言,气相还原法、微乳液法和电化学沉积法制备的纳米铁粒径均匀,纯度高,其中电化学沉积法能够制备出完全致密的纳米铁颗粒,是应用前景最好的方法之一。液相还原法、固相还原法制备的纳米铁易团聚,粒径分布不均匀。从环保角度考虑,热解羰基铁法是对羰基铁进行加热分解,是比较环保的制备方法。微乳

表2 六种制备纳米铁化学法的优缺点

方法	优点	缺点
化学还原法	气相还原法 结晶好、产物单一、粒径分布均匀、纯度高	设备要求较高,不方便操作
	液相还原法 仪器设备简单,组分易控制,可操作性强,成本低 ^[9]	粒径分布不均匀,易团聚、氧化
	固相还原法 可操作性强,适合大规模生产 ^[10]	易团聚,粒径不均匀,制备时需添加分散剂
活性氢-熔融金属反应法	超微粒的生成量与离子气体中的氢气浓度成正比 ^[11]	技术设备要求高
微乳液法	纳米铁粒径小,分布均匀,易实现高纯化 ^[12]	成本高,工艺复杂
电化学沉积法	密度高,受尺寸和形状限制少,杂质少,成本低,设备简单,适用于大规模生产 ^[13]	易引入杂质,影响结晶效果
热解羰基铁法	工艺简单,可操作性强,制备的粉末纯度高,粒度均匀,比表面积大,活性大 ^[14]	工艺流程长,成本高,不能满足工业化生产的要求

液法中配制的表面活性剂、液相还原法中的强还原剂和热解羰基铁法的原料等都含有大量的金属化合物、废液或其他杂质对水体造成污染。

2 纳米铁改性材料去除水中污染物的研究

2.1 双金属纳米材料

将其他金属覆盖在纳米铁表面,既能抑制纳米铁氧化,也能保持其还原性。引入的金属还可以充当催化剂,增加对氢的吸附性从而提高去除污染物效率。另外,新引入的金属与Fe构成原电池,发挥降解作用^[15]。目前研究中常用的纳米铁双金属主要有Ni/Fe、Pd/Fe、Ag/Fe和Cu/Fe等^[16]。双金属纳米材料能持续高效处理卤代有机物,且能减少再生有毒性的副产物。Pd/Fe纳米材料去除污染物的原理是: Pd能与有机氯化物中氯元素的p电子对或 π 电子形成化合物,削弱C-Cl键降低脱氯反应速率,使纳米铁加氢脱氯反应快速进行^[17]。

2.2 负载型纳米材料

负载型纳米铁是以某种材料为载体,将纳米铁分散、均匀地负载于材料表面而制得。这种材料可防止纳米铁团聚,保持活性^[18]。利用双金属纳米材料进行污水处理在实际应用中会受到一些限制,如某些贵金属较稀缺,制作双金属纳米材料成本较高,且与非亲水性有机物接触困难等,不利于广泛推广运用^[19]。而将纳米铁负载于一些廉价易得的固体上,既可保持纳米铁的特性,也有利于处理污水。目前,常见的负载载体有粘土矿物、活性炭、石墨、浮石等。

2.2.1 粘土矿物

膨润土是以蒙脱石为主的粘土矿,蒙脱石特殊晶体结构使膨润土具有膨润性,悬浮性催化性,

吸附性等特点。为了使纳米铁的还原能力充分发挥,也为了解决纳米铁氧化、团聚等问题,李晨桦等^[16]利用纳米铁有效地将Cr(VI)还原成迁移性差、毒性小的Cr(III),使其沉淀固定,从而消减污染源区的污染物,防止其向周围扩散。刘凯^[20]在研究中采用以蒙脱石为载体,将纳米铁负载于蒙脱石上制备合成材料。研究表明,在铁/土比变为1:3时,铁在材料表面的负载形态发生变化较明显。纳米铁以颗粒状态存在于蒙脱石表面,分布均匀、分散,与未引入蒙脱石载体制备得出的纳米铁分布状态存在明显差异。由此看出,引入蒙脱石能较好地解决纳米铁易团聚的问题。

2.2.2 活性炭

活性炭是由微晶碳不规则排列的多空隙黑色粉末,其表面积大,吸附能力强。将纳米铁负载在活性炭内,在原纳米铁材料基础上有效地增强了稳定性。研究表明,以往的负载型材料仅对卤代有机物有极高的吸收效率,用活性炭负载的纳米铁对砷去除效果极佳^[21]。吴丽梅等^[22]将纳米铁和活性炭负载纳米铁样品在空气中放置一定时间后,就Cr(VI)的吸附去除效果进行比对,结论是活性炭负载纳米铁样品去除Cr(VI)的效果更明显而且还提高了纳米铁的抗氧化能力。

2.2.3 石墨

石墨成蜂巢式多六边形排列。张环等^[23]用液相制备法以石墨为载体制成负载型纳米铁,得到的纳米铁粒径为80-100 nm,反应活性极大提高。这种负载型纳米铁当pH=2时能在15 min内将浓度为80 mg/L的硝酸盐完全去除。石墨负载型纳米铁可形成微小原电池,Fe²⁺能加快反应速率。

2.2.4 浮石

浮石也称火山或多孔玄武岩,外形呈疏松多孔状,具有质量轻、强度高、吸附力强,无污染,防火、耐酸碱、耐腐蚀等优点,而且便于回收循环利用,是一种非常好的绿色环保的负载材料和吸附材料。浮石对水体中的重金属离子 Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)、Cd(II)、Cr(III)、Hg(II)和 As(VI)等都有很好的去除效果^[24]。Kitis 等^[25]的研究表明对天然浮石进行涂铁处理后,所得样品去除水体中天然有机物具有良好效果。柳听义等^[26]利用浮石负载纳米铁,有效地解决了纳米铁易团聚的问题,同时利用浮石和纳米铁的协同作用提高了纳米铁去除污水中重金属的能力。

2.3 包裹型纳米材料

2.3.1 羧甲基纤维素

经过羧甲基纤维(CMC)改性的纳米铁,在同条件下除铬效率约为普通纳米铁的 4.3 倍,为铁屑的 12 倍,最适宜的 CMC:Fe 为 5:1^[27]。姬航等^[28]用 CMC 包覆的纳米铁与包覆前相比,包覆后的纳米铁对水中六价铬的去除效果较好,这对于纳米铁进行污染原位修复具有实际应用价值。

2.3.2 壳聚糖(CS)

壳聚糖是一种可生物降解的天然高分子材料,用壳聚糖作为稳定剂制备的纳米铁抗氧化性强,且对污水中 Cr 的去除效果最好。耿兵等^[29]用液相还原法制备了活性较高的壳聚糖纳米铁,壳聚糖上的氨基可以有效防止纳米铁被氧化和团聚,对水相中的重金属 Cr(VI)有很好的去除效果。壳聚糖球包裹纳米铁形成 3.0±0.1 cm 的宏观球,既能改善其易氧化和易团聚的问题,又能提高其对 Cr(VI)的去除效果,但是其机械强度有待提高。经过表氯醇(ECH)的改性,壳聚糖-纳米铁球的机械强度有所提高^[30],但是还不够理想,还需要进行更深入的研究。乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)可以有效的提高壳聚糖-纳米铁球的机械强度,用 EGDE-CS-NZVI 球构建可渗透反应格栅(PRB)对电镀废水中的重金属有很高的去除效果^[31]。

2.3.3 油酸钠/铁纳米粒子

油酸钠作为一种表面活性剂包覆在纳米铁上,可降低纳米铁易团聚、易氧化的性能。李铁龙等^[32]用油酸钠作为包覆剂,将液相法与表面修饰同步进行,制成油酸钠/Fe 纳米粒子。该粒子呈核壳结构,粒度分布较窄,粒径在 90 nm 左右。由于

油酸钠是在纳米铁制备过程中投入的,通过化学定向吸附可在纳米铁表面形成包覆层,增加铁晶体表面滞留层厚度,并延缓了纳米铁与氧化性物质反应速度,所以油酸钠/Fe 纳米粒子具有良好的空气稳定性,使纳米铁在污水中脱氯效果高于普通铁材料。

2.4 剪裁型纳米铁材料

对 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子进行剪裁,通过控制其大小改善对重金属离子(Cu、Ni、Cr)的去除效果。磁性纳米离子表面具有很多孔隙,而金属离子则被吸附于孔隙之中,从而增加其吸附能力^[33]。Shen 等^[34]将合成的 Fe₃O₄ 纳米粒子与亲水性生物相容聚合物结合,并用于试验处理污水。结果表明平均直径为 6-8 nm 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒可有效吸收废水中几乎所有的重金属离子。使原纳米铁粒子的生物相容性、化学稳定性及分散性有了极大改善。研究表明,平均纳米颗粒尺寸为 8 nm 时,其吸附能力最强,可几乎吸收全部种类的重金属离子。

总之,纳米铁能够有效地处理多种其他材料难以去除的污染物,对于五氯苯酚、杀虫剂、有机氯农药、重金属离子、卤化烷烃、卤化芳香烃、多氯联苯(PCBs)、砷酸盐、铬酸盐、及高氯酸盐等多种污染物都有较好的去除效果^[35]。随着科学技术的发展,利用纳米铁去除实际污水中的污染物不失为一种明智的选择。

3 展望

近年来,高能球磨法、微乳液法、电沉积法等方法制备纳米铁的技术不断更新和完善,但是工业化生产依靠单一的制备方法是不够的,各种制备方法不但要取长补短更要相互结合,开发出更加简单、廉价、稳定的制备方法。

为了减缓纳米铁的氧化、保持良好的分散性,人们发现了多种纳米铁的改性材料。现有的改性材料有双金属纳米材料、负载型纳米材料、包裹型纳米材料、剪裁型纳米铁材料等。综合所有对纳米铁粒子的修饰及负载方法,剪裁的 Fe₃O₄ 纳米粒子更适用于实际污水的处理。磁性纳米粒子不会吸附后被永久磁化,可重复使用。并且目前对该种粒子的提纯方法方便、经济,因此剪裁型纳米铁应用前景良好。纳米铁本身具有潜在危害,相对于普通纳米铁,改性纳米铁对水环境的毒性稍小一些,

但在这方面的研究有待加强。

参考文献

- [1]谭苗苗.利用纳米铁水处理的自动控制系统设计[J].电子测量技术,2013,36(12):12-15.
- [2]刘小虹,颜肖慈,李伟.纳米铁微粒制备的新进展[J].金属功能材料,2002,9(2):2-5.
- [3]王晴晴.纳米金属的制备及其在处理典型有机污染物中的应用[D].河南:河南理工大学,2010.
- [4]王薇.包覆型纳米铁的制备及用于地下水污染修复的实验研究[D].天津:南开大学环境科学与工程学院,2008.
- [5]古军辉.高能球磨纳米铁粉的制备及其稳定性分析[D].广州:华南理工大学,2002.
- [6]唐次来,张增强,张永涛.纳米铁的制备及其在地下水污染修复中的应用[J].环境卫生工程,2007,15(3):60-64.
- [7]杨丽梅,王达望,张禹涛,等.等离子体制备铁纳[J].微米颗粒核聚变与等离子体物理.2011,31(4):372-378.
- [8]穆冀里,蒋武锋,董建君,等.纳米铁粉的制备方法研究[J].粉末冶金工业,2014,24(2):33-37.
- [9]李海莹,王薇,金朝晖,等.纳米铁的制备及其对污染地下水的脱硝研究[J].南开大学学报(自然科学版).2006,39(1):1-13.
- [10]Ding X Z, Qi Z Z, He Y Z. Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania powders via sol-gel process [J]. J. Mater. Sci. Lett., 1995, 14(1): 21-22.
- [11]徐永永.改性纳米零价铁去除水中溴酸盐的研究[D].浙江:浙江大学,2013.
- [12]王莹利.微乳反应法超细铁铜催化剂的制备及其活性评价[D].郑州:郑州大学,2005.
- [13]Fang L, Cumaraswamy V, Kishore K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene Colloids and surfaces [J]. Physiochem. Eng. Aspects, 2003, 223(1): 103-112.
- [14]Natter L, Schmelzer M L, Effler M S, et al. Grain-Growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction [J]. J. Phy. Chem. B., 2000, 104(11): 2467-2476.
- [15]杨勇彬,高家诚,王勇,等.铁基纳米粉末的研究[J].钢铁研究,2003,3(1):36-41.
- [16]李晨桦,陈家玮.膨润土负载纳米铁去除地下水中六价铬研究[J].现代地质,2012,26(5):932-938.
- [17]高燕飞,高乃云.纳米铁及其改性材料在水处理中的应用[J].给水排水,2011,37(1): 108-113.
- [18]Altunlu M, Yapar S. Effect of OH-/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al³⁺ pillared bentonites [J]. Colloid.

Surface. A, 2007, 306: 88-94.

- [19]雷绍民,郝骞,熊毕毕,等.蒙脱石矿物特性及开发利用前景[J].资源环境与工程,2006,20(5):565-596.
- [20]刘凯.有机蒙脱石负载纳米铁的制备、表征及去除4-氯酚的研究[D].湖南:湖南大学,2012.
- [21]龙小燕.活性炭负载Fe/Ti改性及去除水体砷的效果和机理研究[D].湖北:华中农业大学,2012.
- [22]吴丽梅,吕国诚,廖立兵.活性炭负载纳米零价铁去除污水中六价铬的研究[J].矿物学报,2012,(S1):181-182.
- [23]张环,金朝晖,韩璐.负载型纳米铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究[J].中国给水排水,2006,(15):83-87.
- [24]王叶银,张宏伟.用于净化重金属污水的改性浮石及其制备方法和用途.中国发明专利,CN201210066330.1,2012-03-14.
- [25]Kitis M, Kaplan S S, Karakaya E, et al. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice [J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 130-138.
- [26]Liu T, Wang Z L, Yan X, et al. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: pumice-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Chem. Eng. J., 2014, 245: 34-40.
- [27]钱慧静.CMC对纳米零价铁去除污染水体中六价铬的影响[D].杭州:浙江大学,2008.
- [28]姬航,何娟,曹茜,等.羟甲基纤维素稳定纳米铁去除水中六价铬的研究[J].现代地质,2013,27(6):1484-1485.
- [29]耿兵,李铁龙,金朝晖,等.壳聚糖稳定纳米铁的制备及去除水体中Cr(VI)性能的研究[J].高等学校化学学报,2004,30(4):796-799.
- [30]Liu T, Wang Z L, Zhao L, et al. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater [J]. Chem. Eng. J., 2012, 189-190: 196-202.
- [31]Liu T, Yang X, Wang Z L, et al. Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers [J]. Water Res., 2013, 47(17): 6691-6700.
- [32]李铁龙,王丹,金朝晖,等.油酸钠/Fe纳米粒子的制备及其脱氮性能研究[J].功能材料,2008,39(8):1385-1387.
- [33]Li C R, Chu Y M, Wang S C. Magnetic properties of nanosized Sr₂CrReO₆ powders prepared by a combustion synthesis process [J]. Mater. Lett., 2006, 60(17-18): 2270-2273.
- [34]Shen Y F, Tang J, Nie Z H, et al. Tailoring size and structural distortion of Fe₃O₄ nanoparticles for the purification of contaminated water [J]. Bioresour Technol., 2009: 4139-4414.
- [35]Cordon C, Yang C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron:kinetics and pathways [J]. Water Res., 2005, 39: 884-894.

(上接第51页)

与环境工程,2006,13(4):63-65.

- [2]徐文渊,蒋长安.天然气利用手册[M].北京:中国石化出版社,2003.
- [3]向启贵,熊军.天然气输气管道环境风险评价[J].石油与天然气化工,2002,71-75.

[4]化工、石化及医药行业建设项目环境影响评价(试用版)[M].国家环境保护总局,2003.

- [5]刘芳文,韩保新等.城市天然气工程环境风险评价[J].安全与环境学报,2006,6(5):91-95.