

王研谛, 史俊, 邓慧萍. 铁基纳米材料去除水中重金属研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(6): 32-44.

WANG Y D, SHI J, DENG H P. Research progress of iron-based nanomaterials for heavy metals removal in water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(6): 32-44.

## 铁基纳米材料去除水中重金属研究进展

王研谛, 史俊, 邓慧萍\*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要** 在人类社会高速发展的同时, 重金属被排入水体中造成严重的环境污染。铁基纳米材料是环境领域应用最广泛的纳米材料之一, 因其反应活性高、吸附性能好、分离回收方便和反应产物环境友好等优点, 在分离/固定水中重金属方面受到广泛关注。文中主要综述了铁基纳米材料对水中重金属污染修复的研究进展, 总结了铁基纳米材料的制备、分类、功能化方法, 探讨了铁基纳米材料去除重金属离子可能的反应机理, 包括物理吸附、化学吸附、氧化/还原以及沉淀。文中对影响重金属离子去除的几个环境因素(pH、温度、共存成分)进行了总结归纳。最后, 对铁基纳米材料在重金属废水处理领域中的发展前景进行了展望。

**关键词** 重金属 铁基纳米材料 功能化 改性 去除机理

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)06-0032-13

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.06.005

## Research Progress of Iron-Based Nanomaterials for Heavy Metals Removal in Water

WANG Yandi, SHI Jun, DENG Huiping\*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** With the rapid development of human society, heavy metals are discharged into water body, causing serious environmental pollution. Iron-based nanomaterial is one of the most widely used nanomaterials in the field of environment. Because of its high reactivity, good adsorption performance, easy separation and easy recovery, and environmentally friendly, it has attracted wide attention in the separation/fixation of heavy metals in water. This paper mainly reviews the research progress of iron-based nanomaterial in the remediation of heavy metal pollution in water. The preparation, classification and functionalization methods of iron-based nanomaterial are summarized. The possible reaction mechanism of iron-based nanomaterial in the removal of heavy metal ions, including physical adsorption, chemical adsorption, oxidation/reduction and precipitation are discussed. Several environmental factors affecting the removal of heavy metal ions (pH value, temperature, coexisting components) are analyzed. Finally, the development prospect of iron-based nanomaterial in the field of heavy metal wastewater treatment is prospected.

**Keywords** heavy metal iron-based nanomaterial functionalization modification removal mechanism

来自电镀、金属冶炼、化工和电子等行业的废水, 通常含有复杂多样的重金属离子混合物。此类废水每年在我国排放超过 10 亿  $\text{m}^3$ , 被认为是重金

属污染的主要来源, 对环境造成了不可逆转的破坏<sup>[1]</sup>。与传统的氮、磷和有机污染物不同, 重金属具有毒性大、持久性强、易生物富集和不可生物降解等特点, 即使在痕量浓度水平下也能对生态环境和人类健康造成严重危害<sup>[2]</sup>。当重金属摄入量高于人体的可耐受摄入量时, 会对人类健康造成损害, 导致贫血和失眠、器官损伤、神经系统疾病、癌症等问题, 严重的可能导致死亡。因此, 去除水溶液中形态复杂且危害严重的重金属, 是当前环境科学技术研究中尚待解决的重大问题<sup>[3]</sup>。

[收稿日期] 2023-01-09

[基金项目] 国家重点研发计划“绿色宜居村镇技术创新”重点专项: 西北村镇非常规饮用水源收集净化(2020YFD1100501)

[作者简介] 王研谛(1998—), 女, 硕士, 研究方向为饮用水中微污染物的去除, E-mail: 2032893@tongji.edu.cn。

[通信作者] 邓慧萍, 女, 教授, 主要从事饮用水安全技术研究, E-mail: denghuiping@tongji.edu.cn。

目前,水环境中主要重金属污染治理技术有化学沉淀法、氧化/还原法、电化学法、混凝法、膜分离法、离子交换法、吸附和生物法等<sup>[4]</sup>。每种方法具有不同的优缺点,例如:电解、电渗析、反渗透、离子交换等方法的设备复杂、能耗高且对操作条件要求较高,处理成本较高;混凝和沉淀等其他化学技术成本低且操作简单,但去除效率低且需要额外添加化学药剂,产生的有毒污泥需要妥善处置,否则会造成二次污染<sup>[5]</sup>;吸附法具有操作简便、高效经济且二次污染少等优点,在水体重金属处理方面具有独特的应用价值,被公认为是应用前景广阔的修复技术之一<sup>[6]</sup>。

与传统吸附剂相比,铁基纳米材料不仅具有更大的比表面积和更高的反应活性,而且具有将化学氧化还原与吸附和共沉淀过程相结合从而去除重金属的优势,在去除水中重金属离子应用研究方面受到了广泛关注<sup>[7]</sup>。然而,铁基纳米材料由于其高表面能和内磁性,单独使用时易团聚和氧化,这会导致比表面积显著减小和暴露的活性位点减少<sup>[8]</sup>,削弱

其作为纳米材料的优势。为了提高铁基纳米材料的性能和稳定性,可采用纳米材料制备技术改变其表面特性、与其他工程材料复合的方法对其进行功能化处理<sup>[9]</sup>。本文对铁基纳米材料的研究现状和存在的问题进行讨论和分析,为其在水中重金属去除方面后续研究和应用提供参考。

## 1 铁基纳米材料的制备

铁基纳米材料的制备主要通过 2 种技术路径,自上而下和自下而上。自上而下路径借助刻蚀、研磨、切割、铣削等物理或化学方法,将宏观块状材料分解或重组为纳米尺寸的颗粒。自下而上路径则是指从底部构建纳米结构,通过离子、原子、分子的成核、沉积、团聚等作用成长为纳米尺度的颗粒<sup>[10]</sup>。

### 1.1 自上而下法

典型的自上而下法有机械球磨、热蒸发法、激光烧蚀和溅射。尽管自上而下法的加工时间短、产量高,但对粒径分布和形态的控制有限且产物纯度不高,限制了其应用范围。几种方法的对比如表 1 所示。

表 1 自上而下路径制备铁基纳米粒子方法比较<sup>[11-14]</sup>

Tab. 1 Comparison of Preparation Methods of Iron-Based Nanoparticles by Top-Down Route<sup>[11-14]</sup>

方法	概述	优点	缺点	影响因素
机械球磨	在球磨机中,利用研磨球对样品颗粒进行碰撞、摩擦和剪切等综合作用,使之成为纳米级微粒	可大规模生产,可以长期保持特定的研磨细度,工艺简单,可用于减少堆叠材料的厚度	会破坏或扰乱晶体结构,需要特定的设备,能耗高	研磨球尺寸、研磨球质量、研磨罐体积、磨机转速、研磨量、研磨环境、研磨持续时间
热蒸发法	真空环境下,通过加热蒸发将材料源气化成气态原子或电离成离子,随后在基体表面沉积	不需要溶剂,特别适用于低熔点的材料,具有成本效益	许多合金组分难以沉积,可改变的反应参数少	炉内温度、蒸发持续时间、源-基体距离
激光烧蚀	利用激光聚焦于浸没在液体中的固体材料,来自激光束的高能量分解固体产生蒸汽、等离子体或熔融金属液滴,然后这些中间体将与液体反应生成纳米材料	能量损失低,可以在各种溶剂中生成无配体的贵金属纳米粒子,尺寸易于控制	能耗高,产量低,无法用于工业规模	激光设置(频率、脉冲持续时间、波长、透射率等)、液体介质
溅射	在电场和交变磁场的作用下,形成的等离子体被加速成高能粒子轰击靶材表面,能量交换后,固体表面的原子离开原晶格而逸出,沉积在基体表面	可重复性好,沉积速度快,元素、合金和化合物都可以实现溅射,可以在低温下工作	设备昂贵、纯度低	退火时间、靶材厚度、温度、轰击粒子的质量和能量

### 1.2 自下而上法

典型的自下而上法有水/溶剂热法、沉淀法、溶胶-凝胶法和化学气相沉积等,表 2 对几种方法进行了对比。通过自下而上的方法制造的纳米材料缺陷较少,化学成分、尺寸和形状更均匀,应用更为广泛。

## 2 铁基纳米材料的分类

### 2.1 裸铁基纳米材料

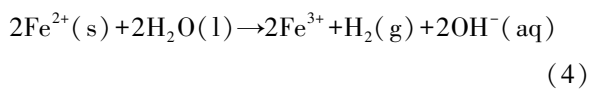
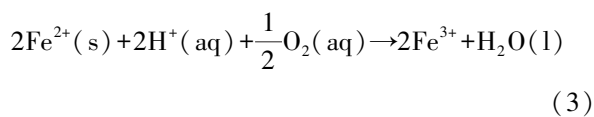
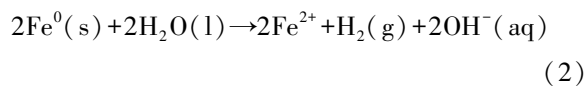
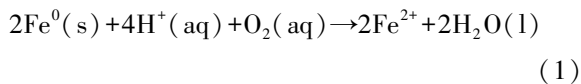
#### 2.1.1 纳米零价铁(nZVI)

nZVI 是直径在纳米级(1~100 nm)的零价铁,由于高反应活性、大比表面积、环境友好且易于通过磁力诱导分离等优点,成为环境修复领域的热点。

表 2 自下而上路径制备铁基纳米粒子方法比较<sup>[15-18]</sup>  
Tab. 2 Comparison of Preparation Methods of Iron-Based Nanoparticles by Down-Top Route<sup>[15-18]</sup>

方法	概述	优点	缺点	影响因素
水/溶剂热法	在密封的压力容器内,以水或有机物作为溶剂,高温高压条件下使难溶或不溶物质溶解并重结晶	产物均匀、结晶度高、纯度高、分散性好,易于控制产物晶体的粒度	能耗高,反应过程危险,对设备依赖性强	温度、压力、反应时间、溶剂类型
沉淀法	通过沉淀反应在均相溶液中实现一种或多种阳离子的均一沉淀	工艺简单,设备要求低,低温节能,不需要有机溶剂,可以精确控制化学组成,容易控制颗粒的形状及粒度大小	不适用于沉淀率差异大的反应物,需要使用多种化学品,可能造成环境危害	pH、反应物和离子浓度、温度、搅拌速度、使用的稳定剂
溶胶-凝胶法	利用金属的醇盐或金属氧化物作为前驱体,通过水解、缩聚反应在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶经过陈化形成三维网络结构的透明凝胶,凝胶经过干燥和热处理制备出纳米材料	纯度高、颗粒均匀、易控制制备工艺、易于控制粒径和形态、适用于制备复合材料	耗时、成本高、醇盐有毒	pH、搅拌速度和持续时间、反应温度和时间、溶剂和前体特性
化学气相沉积	高温下将先驱反应物转化为气态,再采用强迫冷却的方式,通过气态物质间的化学反应在基体表面生成固态沉积物	反应参数易于控制,产物纯度高、允许批量生产、可重复性高	反应后的余气有一定毒性,在高沉积温度对使用的基板存在限制	工作压力、气体流量、沉积时间、前体性质、催化剂、激发功率、衬底温度、气体激发状态,以及沉积所选择的基片

在水环境中, nZVI 会被溶解氧和水氧化, Fe<sup>2+</sup> 作为产物, 可以被进一步氧化[式(1)~式(4)]<sup>[19]</sup>。因此, 在实际环境中, nZVI 外表面会氧化生成铁氧化物外壳包裹在 Fe<sup>0</sup> 外部, 形成特殊的核-壳结构。



Fe<sup>0</sup> 核心具有良好的还原或给电子能力, 大比表面积允许其快速释放电子, 可以快速还原标准氧化还原电位比 Fe<sup>0</sup> 更高的重金属; 铁氧化物外壳可以吸附带电离子<sup>[20]</sup>。两种功能不同的纳米组分使得 nZVI 能够有效去除多种重金属离子。Li 等<sup>[1]</sup> 使用 nZVI 处理同时含有 108 mg/L As<sup>5+</sup>、130 mg/L Cu<sup>2+</sup>、42 mg/L Zn<sup>2+</sup> 和 6 mg/L Ni<sup>2+</sup> 的工业废水, 并与传统的沉淀剂和吸附剂进行了对比。结果显示, nZVI 是唯一能同时去除 4 种重金属离子的药剂, 99% 的 Cu<sup>2+</sup>、90% 的 As<sup>5+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 在 10 min 内被去除, 而传统沉淀剂[如 Ca(OH)<sub>2</sub>] 会残留大量的

Zn、Cu 和 Ni, 传统吸附剂(如活性氧化铝)则会残留高浓度的 As<sup>[1]</sup>。

nZVI 材料虽然被广泛使用, 但其缺点也很明显。由于其自身固有磁性和高表面活性, nZVI 颗粒在与空气或水接触后容易结块和氧化(表面钝化), 导致反应活性降低, 阻碍了该技术的进一步应用。为进一步提高 nZVI 去除污染物的性能, 有必要对 nZVI 进行修饰和改性。

### 2.1.2 铁(羟基)氧化物

铁(羟基)氧化物具有来源丰富、合成简便、毒性低、环境友好等优点, 是应用最广泛的金属氧化物吸附剂。铁(羟基)氧化物在自然界中以多种形式存在, 如赤铁矿(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、磁赤铁矿(γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、针铁矿(α-FeOOH)、纤铁矿(γ-FeOOH)和水合氧化铁(HFO)。其中, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是水处理中研究最深入的铁氧化物, 因为它们具有丰富的表面电荷、高氧化还原活性、温度诱导相变的多晶型和独特的磁性<sup>[21-22]</sup>。

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 常用于吸附重金属污染物, 是环境条件下最稳定的氧化铁, 通常是其他铁(羟基)氧化物转化的最终形式<sup>[23]</sup>。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对多种重金属, 如 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等, 具有较强的吸附亲和力, 可通过表面配体直接吸附其离子形式。此外, 由于 Fe<sup>2+</sup> 的存在, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原活性也有助于吸附过程。例如, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 通过将 Cr<sup>6+</sup> 还原为 Cr<sup>3+</sup> 将其固定在表面<sup>[24]</sup>。

Li 等<sup>[25]</sup>使用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子去除制革废水中的 Cr<sup>3+</sup>, pH 值 = 8 时, Cr<sup>3+</sup> 转变为 Cr(OH)<sub>3</sub> 簇, 加入磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr(OH)<sub>3</sub> 簇迅速形成, 在高选择性下实现了 456.20 mg/g 的捕获量。γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不具有还原活性, 但具有较高的化学稳定性。由于 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Fe<sup>3+</sup> 晶格和水解表面与 As<sup>5+</sup> 物质之间的高吸附亲和力, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被认为是吸附 As<sup>5+</sup> 的有效吸附剂<sup>[26]</sup>。铁(羟基)氧化物的比表面

积、多孔结构、表面活性位点和氧化还原特性是提高吸附性能的关键。

## 2.2 改性铁基纳米材料

改性剂通常应用于铁基纳米材料的化学合成过程, 目的是提高材料的稳定性和活性, 防止其在实际应用中结块和钝化, 且改性后的材料可以达到更高的重金属去除效率。表 3 中对改性前后材料对重金属离子的去除效率进行了对比。

表 3 裸铁基纳米材料改性前后重金属去除效率对比<sup>[27-38]</sup>

Tab. 3 Comparison of Removal Efficiency of Heavy Metals before and after Modification of Bare Iron-Based Nanomaterials<sup>[27-38]</sup>

改性前	改性后	改性方法	目标重金属	去除效果		温度/℃	pH 值	主要机制	参考文献
				改性前	改性后				
nZVI	nZVI/Cu	Cu 元素掺杂	Cr <sup>6+</sup>	73.20%	94.70%	30	5	还原、吸附、共沉淀	[27]
nZVI	硫化纳米零价铁(S-nZVI)	硫化	Cd	35%	97%	-	6.2	吸附、化学置换	[28]
nZVI	Ox-nZVI	表面草酸改性	Pb <sup>2+</sup>	58.50%	91.00%	25	7	还原、吸附和共沉淀	[29]
nZVI	CH@nFe <sup>0</sup>	新型纤维素水凝胶涂层	Cr <sup>6+</sup>	58.90%	90.90%	30	5.0	吸附、还原、共沉淀	[30]
nZVI	CaCO <sub>3</sub> -nZVI	碳酸钙涂层	Cr <sup>6+</sup>	59.8%	100%	20	3	吸附、还原	[31]
nZVI	nZVI@rGO	负载在还原氧化石墨烯上	Cr <sup>6+</sup>	62.5%	92.4%	20	-	还原、吸附、共沉淀	[32]
nZVI	nZVI@SBC-KOH	负载在污泥生物炭上	Cr <sup>6+</sup>	49.24%	99.36%	25	-	还原、吸附、共沉淀	[33]
nZVI	nZVI@Mbenes	负载在 MBenes 层间	U <sup>6+</sup>	65.30%	90.20%	25	5	还原、吸附、共沉淀	[34]
nZVI	nZVI@Mbenes	负载在 MBenes 层间	Cr <sup>6+</sup>	69.60%	82.40%	25	2	还原、吸附、共沉淀	[34]
nZVI	BC@nZVI/Ni	与 Ni 掺杂后负载在生物炭上	Cr <sup>6+</sup>	63.98%	95.98%	25	5.4	静电吸引、配体交换、表面络合、还原、共沉淀	[35]
nZVI	nFeCu-CH	将 Cu-Fe 嵌入交联纤维素水凝胶	Cr <sup>6+</sup>	54.60%	97.10%	30	5	吸附、还原和共沉淀	[36]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PPy-SA	表面聚吡咯改性并接枝水杨醛	Mn <sup>7+</sup>	10.47%	98.78%	15.15	2	吸附	[37]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B-SiO <sub>2</sub>	负载在双峰介孔二氧化硅材料上	As <sup>5+</sup>	39%	94%	35	5	吸附	[38]

注: -表示文献中未提到。

### 2.2.1 金属掺杂 nZVI

在 nZVI 颗粒中掺杂贵金属(如 Pd、Pt、Ag)或过渡金属(如 Ni、Co、Cu), nZVI 与催化金属结合后可以形成原电池体系。nZVI 因其较低的氧化还原电位充当电子供体, 活性金属作为中间体接收 nZVI 提供的电子, 然后将电子传递给污染物, 这相应地加速了电子从 nZVI 到污染物的转移, 并抑制了 nZVI 的钝化, 提高电子利用率<sup>[39]</sup>。

掺杂金属作为催化剂加速 H<sub>2</sub> 和 H<sup>+</sup> 转化为原子氢, 从而增强 nZVI 诱导的重金属还原<sup>[40]</sup>。Zhu 等<sup>[27]</sup>使用绿茶提取物作为还原剂合成了粒径为

60~120 nm 的 nZVI/Cu 双金属纳米合金, 对地下水中 Cr<sup>6+</sup> 的去除率达到 94.70%, 比相同条件下 nZVI 的去除效果提高了 29.4%。掺杂金属也可以增强 nZVI 诱导的重金属氧化。Xu 等<sup>[41]</sup>制备了超薄 Cu<sup>0</sup> 壳修饰的 nZVI(CFN), 在 O<sub>2</sub> 存在下, CFN 去除 As 的能力比 nZVI 提高了近 2 倍, CFN 表面的 Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> 与氧气反应生成 ·O<sup>2-</sup>, Cu<sup>+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的协同催化作用加速了 ·OH 的形成。这些活性氧加速了 As<sup>3+</sup> 向 As<sup>5+</sup> 的转化, 最终 As<sup>5+</sup> 被固定在 CFN 内部。

迄今为止, 多种双金属复合材料已被广泛用于去除水环境中的重金属污染物。尽管如此, nZVI 在

双金属体系中的腐蚀速率很高,会缩短材料的使用寿命。因此,提高双金属 nZVI 的稳定性仍然是其实际应用需要解决的主要问题。

### 2.2.2 S-nZVI

硫化物改性指用含硫试剂(如二硫氰酸盐、硫代硫酸盐、单质硫和硫化物)对 nZVI 进行化学改性,在 nZVI 表面形成  $\text{FeS}_x(x \geq 1)$  相。

S-nZVI 表面的  $\text{FeS}_x$  比 HFO 具有更好的电子导电性,从而提高了 nZVI 的反应活性。Li 等<sup>[42]</sup>对比了两种 S-nZVI 和 nZVI 在好氧条件下去除  $\text{Cr}^{6+}$  的反应活性,结果显示反应活性提升倍数为 1.4 ~ 29.9 倍。S-nZVI 可以显著抑制  $\text{Fe}^0$  与水的反应,从而延长寿命。据报道<sup>[43]</sup>,S-nZVI 的估计寿命是 nZVI 的 6~11 倍。除了提高反应活性延长寿命外,nZVI 硫化的另一个优点是提高电子效率。电子效率被定义为来自  $\text{Fe}^0$  的用于减少目标污染物的电子比例,据报道<sup>[44]</sup>,在硫化后,nZVI 还原  $\text{Cr}^{6+}$  的电子效率提高了约 8 倍。Liang 等<sup>[28]</sup>发现,S-nZVI 的等电点(6.01)低于 nZVI(8.95),这可能是因为在  $\text{FeS}$  (等电点=3.5)。等电点较低意味着 S-nZVI 在大多数天然水系统中带负电,可能通过静电相互作用促进重金属阳离子去除。

由于许多金属对硫有很高的亲和力,S-nZVI 和 nZVI 去除金属离子的反应机理不尽相同。研究<sup>[28]</sup>表明,S-nZVI 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除主要是通过形成  $\text{CdS}$ ,而不是通过 nZVI 的氧化物外壳进行吸附。Liang 等<sup>[45]</sup>研究了 S-nZVI 与重金属阳离子之间的相互作用,结果表明,S-nZVI 对  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的去除效率很高,但对  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  效率低且不稳定。 $\text{FeS}_x$  被重金属置换并形成相关的硫化物,或氧化为  $\text{S}^0$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,去除机理强烈依赖于金属硫化物的溶度积常数( $K_{sp}$ )。 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的  $K_{sp}$  远低于硫化铁,去除机理是置换反应; $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的  $K_{sp}$  仅略低于硫化铁,主要通过 S-nZVI 的表面基团络合来去除; $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的  $K_{sp}$  在以上两者之间,去除机制是置换和络合。

### 2.2.3 表面改性或功能化

对纳米铁基材料表面改性或功能化的主要目标是提高对目标重金属的吸附亲和力和防止纳米级吸附剂的聚集。表面改性剂(表面活性剂、聚合物和电解质等)可以共价结合到铁基纳米材料的表面,

通过赋予吸附剂和吸附质之间特定的相互作用功能来最大化吸附容量,还可以提供空间位阻和静电排斥以减少纳米材料聚集并增强稳定性。通过多种表面改性方法,可以获得物理上更稳定、化学上更活泼的纳米铁基材料。

各种聚合物,如聚乳酸、羧甲基纤维素、聚乙烯亚胺、聚多巴胺、壳聚糖、纤维素、环糊精、瓜尔胶、淀粉等已被深入研究用于合成功能化铁基纳米材料<sup>[46]</sup>。通过包覆这些聚合物,可以将 -COOH、-NH<sub>2</sub>、-SH、-NH- 等多种化学分子引入纳米吸附剂表面,从而显著提高吸附性能。Badruddoza 等<sup>[47]</sup>使用一步共沉淀法在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆羧甲基- $\beta$ -环糊精聚合物,引入丰富的 -COOH 和 -OH,可以选择性地去除水中的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ 。Wang 等<sup>[37]</sup>在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆聚吡咯并接枝水杨醛,大大增加了单位质量吸附剂的 -N-官能团数量,最佳条件下对水溶液中的  $\text{Mn}^{7+}$  的最大平衡吸附容量达到 471.698 1 mg/g。Mdlovu 等<sup>[48]</sup>使用聚乙烯亚胺对 nZVI 进行了改性,材料表面的 -COOH 和 -NH 可以有效捕获  $\text{Cr}^{6+}$ ,10 min 内去除了超过 99.9% 的  $\text{Cr}^{6+}$ 。

对铁基纳米材料的表面改性和功能化也有防止氧化和腐蚀的稳定作用。Li 等<sup>[49]</sup>用磷酸盐修饰 nZVI,可以将  $\text{Cr}^{6+}$  还原的电子选择性从 6.1% 提高到 31.3%,因为磷酸盐基团吸附在材料表面,抑制了 nZVI 与氧气或水的反应。聚多巴胺包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  可以承受强酸条件超过 24 h,且只有质量比大约为 1% 的  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  泄漏<sup>[50]</sup>。

### 2.2.4 负载型铁基纳米材料

负载型铁基纳米材料具有更好的分散性、稳定性和反应性,通常,支撑材料包括黏土矿物<sup>[51]</sup>、碳基材料<sup>[52]</sup>、金属有机骨架<sup>[53]</sup> 和有机共价材料(COFs)<sup>[54]</sup>等。载体材料的多孔结构可以容纳铁基纳米材料颗粒,为其提供稳定的位置,减少颗粒的聚集。一方面,载体材料扩大了在极端环境条件下的应用范围,例如酸性 pH、高离子强度以及存在共存离子的情况;另一方面,载体材料对污染物具有一定的吸附能力,表面富含官能团,可以促进重金属的去除<sup>[55]</sup>。

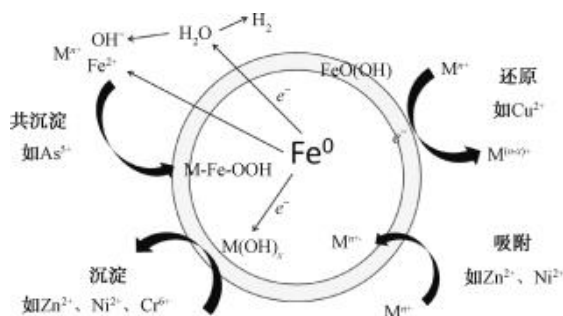
碳基材料因大比表面积和高孔隙率而被广泛用作铁基纳米材料的载体,可通过静电排斥或空间位阻有效地防止颗粒聚集,并改善纳米材料在水溶液

中的分散。Yu 等<sup>[55]</sup>将多孔 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米立方体浸渍到 3D 多孔石墨烯气凝胶中,气凝胶有利于 As 的快速扩散,多孔 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米立方体提供了丰富的吸附位点,可从实际地下水中有有效除 As。Fang 等<sup>[56]</sup>通过碳化 nZVI@ ZIF-67 核壳结构,设计了一种新型磁性核壳结构的 nZVI@ ZD 复合材料,nZVI@ ZD 的大比表面积和大孔径有利于 Cr<sup>6+</sup> 的吸附和扩散,对 Cr<sup>6+</sup> 的最大吸附量相比原始 ZIF-67 提高了接近 10 倍。

黏土矿物带负电荷的层间表面有助于铁基纳米材料的分散,因此,被广泛用于抑制铁基纳米材料的聚集。Suazo-Hernández 等<sup>[57]</sup>采用蒙脱石负载 nZVI 用于去除 Se<sup>6+</sup> 和 As<sup>5+</sup>,对材料进行表征分析,发现改性后材料的比表面积相比于改性前明显增大,最大吸附容量也更高,表征表明复合材料含有更多的吸附位点来去除两种含氧阴离子。Kong 等<sup>[58]</sup>制备了分散在层状双氢氧化物上的 nZVI 用于去除模拟地下水中的 V<sup>5+</sup>,表征表明,层状双氢氧化物作为支撑材料抑制了 nZVI 的聚集和钝化,加速电子从 nZVI 转移到 V,复合材料在不同的天然水基质中经过 10 d 老化后依然维持良好的去除性能。

### 3 去除机理

采用纳米铁基材料去除水溶液中的重金属时,往往是多种机制共同作用。对于 nZVI,对重金属的去除大多通过吸附、氧化还原和还原沉淀进行。对于铁(羟基)氧化物,去除机制主要是吸附。反应过程中,多种机制可以同时发生,也可能依次发生<sup>[59]</sup>。nZVI 对水中重金属离子的去除机理如图 1 所示。



注: M 表示重金属阳离子。

图 1 nZVI 去除水中重金属离子机理示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 1 Schematic Diagram of Mechanism of nZVI for Heavy Metals Removal<sup>[60]</sup>

#### 3.1 吸附

吸附可分为物理吸附和化学吸附两大类。物理吸附是一种弱吸附过程,能量需求小(5 ~ 40

kJ/mol),主要驱动力包括范德华力、静电相互作用、氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等,涉及形成外层表面络合物。化学吸附的特点是通过电子转移或配对在吸附质和吸附剂表面之间形成化学键或内层表面络合物,如离子/配体交换、路易斯酸碱相互作用和还原/氧化等,需要更大的活化能(40 ~ 800 kJ/mol)<sup>[61]</sup>。吸附机理的类型取决于重金属离子的化学形式、吸附剂的特性(如比表面积、官能团和电荷)以及水溶液的离子环境<sup>[62]</sup>。

为了更详细地描述吸附剂和吸附质之间的关系,有必要研究等温吸附数据,这些数据可以提供有关热力学性质的基本信息。两种常用的吸附等温线分析模型是 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型[式(5)~式(6)]。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

其中:  $C_e$ ——金属离子的平衡质量浓度,mg/L;

$Q_e$ ——平衡时的吸附量,mg/g;

$Q_m$ ——最大吸附容量,mg/g;

$K_L$ ——Langmuir 常数,L/mg;

$K_F$ ——Freundlich 常数,mg<sup>1-1/n</sup>·L<sup>1/n</sup>/g;

$n$ ——经验参数。

Langmuir 等温线模型假设吸附是单层的,描述了理想的化学吸附,当吸附剂表面饱和时,吸附量达到最大值;Freundlich 等温线模型是一种经验模型,描述了非理想的化学吸附、物理吸附和非均匀表面的多层吸附<sup>[63]</sup>。

Dubinin-Radushkevich 模型通常用于估计吸附过程中发生的吸附类型,其线性方程可以用式(7)~式(9)来描述<sup>[37]</sup>。吸附平均自由能的值决定了吸附的类型。 $E < 8$  kJ/mol 时,主要受范德华力和氢键的影响,是物理吸附过程;如果  $E = 8 \sim 16$  kJ/mol,则为离子交换过程;当  $E > 16$  kJ/mol 时,为化学吸附过程。

$$\ln Q_e = -\beta \varepsilon^2 + \ln Q_m \quad (7)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

其中:  $\beta$ ——Dubinin-Radushkevich 常数,  $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ;  
 $\epsilon$ ——Polanyi 吸附势能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  
 $E$ ——吸附平均自由能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  
 $R$ ——气体常数,  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  
 $T$ ——绝对温度,  $\text{K}$ 。

一般来说, 比表面积的提高有利于增加材料的吸附性能, 但情况并非总是如此。磁性介孔二氧化硅负载的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ) 纳米复合材料尽管具有  $1\,049 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积, 但对  $\text{As}^{5+}$  的最大吸附容量较低, 仅为  $23.1 \text{ mg}/\text{g}$ <sup>[64]</sup>。而另一项研究中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15-NH}_2$  比表面积为  $173 \text{ m}^2/\text{g}$ , 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量达  $243.9 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[65]</sup>。

铁基纳米材料表面存在大量的官能团 (如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ ), 吸附过程中可发生以下反应: 不同 pH 条件下金属离子与材料表面质子化或去质子化官能团可以通过静电吸引; 官能团可以和含氧阴离子形成氢键; 借助官能团, 金属离子与材料表面的质子或阳离子如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  可以发生离子交换; 重金属离子能与表面的多种官能团络合<sup>[66]</sup>。因此, 材料表面官能团的性质和数量在很大程度上决定了材料的表面化学性质, 从而决定了吸附的能力<sup>[62]</sup>。Egodawatte 等<sup>[67]</sup> 研究发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  纳米复合材料对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附容量为  $36.9 \text{ mg}/\text{g}$ , 使用氨基功能化改性后, 吸附容量提高至为  $108.2 \text{ mg}/\text{g}$ 。对铁基纳米材料进行改性, 增加表面的活性官能团, 是提高材料的吸附重金属离子性能的有效方法<sup>[68]</sup>。

### 3.2 氧化/还原

铁基纳米材料对重金属的氧化还原主要与重金属的标准电极电势有关。Fe 和常见重金属的标准电极电位如表 4 所示。

表 4 常见重金属离子标准电极电势

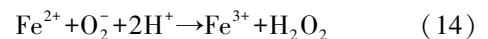
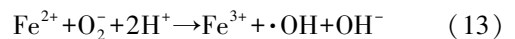
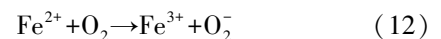
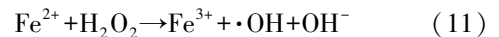
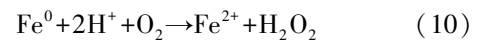
Tab. 4 Standard Electrode Potentials of Common Heavy Metal Ions

金属电极	标准电极电势 ( $E_h^0$ )/V	金属电极	标准电极电势 ( $E_h^0$ )/V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1.36	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0.24
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	0.86	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0.44
$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$	0.41	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	-0.40
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0.34	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0.76
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0.13	$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2.90

对于  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等标准电极电势高于 Fe 的重金属, 还原是重要的去除机制。铁基纳米材料对重金属离子的还原机理主要有以下 2 种: (1)  $\text{Fe}^0$  直接还原重金属离子; (2) 重金属离子先吸附在铁基纳米材料上, 随后吸附的重金属离子通过电子转移从高价还原为低价<sup>[69]</sup>。Qiu 等<sup>[70]</sup> 研究了污泥衍生的生物炭负载 nZVI 对  $\text{Cr}^{6+}$  的去除机理。 $\text{Cr}^{6+}$  的去除动力学表明,  $\text{Cr}^{6+}$  的去除过程可以分为 3 个阶段, 每个阶段分别由吸附、直接/邻位还原、静电吸引主导。生物炭可以作为电子穿梭介质促进 nZVI 的电子转移, 对吸附的  $\text{Cr}^{6+}$  进行邻位还原。Li 等<sup>[71]</sup> 研究表明, 带正电荷的柱状膨润土负载的 nZVI (nZVI/Al-bent) 可以促进 nZVI 和  $\text{Fe}^{2+}$  将废水中的  $\text{Se}^{6+}$  还原为难溶性  $\text{Se}^{2+}$ 。 $\text{Se}(\text{VI})$  与 nZVI/Al-bent 反应后的样品中没有  $\text{Se-O}$  键, 表明固体上不存在吸附的  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$  在还原过程中被完全还原。

$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等离子标准电极电位略高于  $\text{Fe}^{2+}$ , 可以被还原, 但被还原的驱动力较小, 反应速率较慢。对于  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等标准电极电势低于 Fe 的金属, 无法通过氧化还原机制去除, 一般通过吸附和沉淀去除。Liu 等<sup>[72]</sup> 利用活性炭负载的 nZVI 复合材料 (nZVI/AC) 从水溶液中去除  $\text{Pb}^{2+}$ 。 $\text{Pb}^{2+}$  迅速吸附在 nZVI/AC 表面, 然后被 nZVI 或原位生成的  $\text{Fe}^{2+}$  还原为  $\text{Pb}^0$ , 或者沉淀为  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbCO}_3$  和  $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ 。

在一些特殊的环境系统中, 除还原外, 氧化过程也是重要的反应机理。例如, 在液相含氧体系中, nZVI 发生类芬顿反应产生活性氧化物 [式 (10) ~ 式 (14)]<sup>[59]</sup>。



无机 As 和 Sb 主要以三价和五价形式存在于环境中,  $\text{As}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$  的毒性明显高于  $\text{As}^{5+}/\text{Sb}^{5+}$ 。在去除 As 和 Sb 的过程中, 吸附、络合、还原和氧化可能同时发生。Ramos 等<sup>[73]</sup> 通过高分辨 X 射线光电子能谱分别对与  $\text{As}^{5+}$  和  $\text{As}^{3+}$  反应后的 nZVI 进行表征, 结果表明,  $\text{As}^0$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$  分别占总 As 的 13.0%、11.0%、76.0% 和 35.0%、51.0%、14.0%。这表明通

过 nZVI 处理 As 元素会发生还原和氧化。Wei 等<sup>[74]</sup>发现污泥衍生生物炭负载 nZVI 通过同时吸附和氧化实现水中  $\text{Sb}^{3+}$  的去除。FeOOH 吸附可溶性  $\text{Sb}^{3+}$ , 形成内层双齿络合物 ( $\text{Sb-O-Fe}$ ), 同时, nZVI 和  $\text{O}_2$  反应生成的  $\cdot\text{OH}$  和氢醌自由基等强氧化剂增强了  $\text{Sb}^{3+}$  的氧化, 反应后的材料中,  $\text{Sb}^{5+}$  占比为 24.25%,  $\text{Sb}^{3+}$  占比为 72.75%。

比表面积、电化学性质和材料表面性质在纳米材料对重金属离子的吸附和氧化过程中发挥着重要作用。Liu 等<sup>[75]</sup>研究了具有不同比表面积的生物炭 (33.38~470.36  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 负载 nZVI 对  $\text{As}^{3+}$  的去除情况。与 nZVI 相比, 生物炭支持的 nZVI 表现出显著更高的  $\text{As}^{3+}$  氧化速率和去除效率。但是, 生物炭的表面对 nZVI 去除  $\text{As}^{3+}$  的提升作用不大, 相反, 电化学分析表明,  $\text{As}^{3+}$  的氧化和去除与生物炭的电子接收能力高度相关。因此, 碳质载体的电化学性能在设计基于 nZVI 的材料, 以进一步改善  $\text{As}^{3+}$  去除方面发挥了比比表面积更重要的作用。负载材料表面的还原剂 (供电子官能团, 如酚基) 和氧化剂 (接受电子的化合物, 如醌和芳香族基团) 高度影响氧化还原诱导的 As 转化及其在水中的固定/吸附<sup>[76]</sup>。

## 4 环境影响因素

### 4.1 pH

水环境的 pH 是重金属污染水体修复的关键因素, 它不仅影响铁基纳米材料官能团的质子化程度和表面电荷, 而且会影响溶液中重金属离子的电离程度和形态。低 pH 促进吸附剂表面基团的质子化, 高 pH 则有利于吸附剂表面的去质子化<sup>[77]</sup>。当溶液  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  时, 吸附剂表面带正电荷, 促进对含氧阴离子的静电吸引和对重金属阳离子的排斥; 当  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  时, 吸附剂表面带负电荷, 吸引重金属阳离子并排斥含氧阴离子。例如, 酸性条件可以促进  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$  的吸附, 但会抑制  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  等金属阳离子的吸附<sup>[78-79]</sup>。

不同 pH 下重金属离子的形态也会影响反应。例如, pH 值  $> 6$  时,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  会在水中形成沉淀<sup>[80]</sup>。对于  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $2.0 \leq \text{pH} \leq 5.0$  时的主要形式是  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , 随着 pH 的增加,  $\text{HCrO}_4^-$  转化为  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pH 值  $> 7$  时,  $\text{CrO}_4^{2-}$  是主要形式<sup>[81]</sup>。Ali 等<sup>[82]</sup>分析了纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  从水溶液中去去除  $\text{Pb}^{2+}$  的过程, pH 的变化对吸附体系有重要影响:

当  $1 \leq \text{pH} \leq 3$  时,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面高度质子化, 且表面带正电荷与  $\text{Pb}^{2+}$  产生静电排斥作用, 吸附量较低; 当  $4 \leq \text{pH} \leq 6$  时,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面带负电, 和  $\text{Pb}^{2+}$  之间发生静电吸引, 吸附量从 7.5% 提高到 97.5%; 随着 pH 继续增加 (pH 值  $> 6$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  以  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  的形式从溶液中沉淀出来, 加速了吸附过程。

碱性条件可以促进重金属氢氧化物生成, 例如  $\text{M}(\text{OH})_n$  或  $\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}^+$  减少还会影响  $\text{M}^{n+}$  与  $-\text{COOH}$  或  $-\text{OH}$  等表面官能团的螯合。酸性条件促进 nZVI 表面的铁氧化物溶解, 加快电子转移, 促进对重金属的还原<sup>[83]</sup>。

### 4.2 温度

温度对吸附过程的影响可以从热力学参数的变化中看出, 计算热力学参数的基本公式如 (15) ~ 式 (16)。

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (15)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (16)$$

其中:  $\Delta G$ ——吉布斯自由能,  $\text{kJ/mol}$ ;

$\Delta H$ ——焓变,  $\text{kJ/mol}$ ;

$\Delta S$ ——熵变,  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;

$K_c$ ——吸附平衡常数。

$\Delta G < 0$  表明金属离子的吸附是一个自发过程。随着温度的升高,  $\Delta G$  减小, 因此, 吸附在较高温度下更可行。  $\Delta H > 0$  表明吸附过程是吸热的, 因此, 随着温度的升高, 平衡吸附量增加。  $\Delta S > 0$  表明金属离子在吸附前从溶剂分子中部分释放出来, 使体系具有随机性和自发性。

Qu 等<sup>[66]</sup>发现 S-nZVI@HPAC 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果随温度升高而提高, 归因于具有吸热性质的化学吸附 ( $\Delta H = 33.49 \text{ kJ/mol}$ )。此外, 温度的升高可以促进离子在溶液中的扩散, 增加金属离子接触吸附位点的可能性<sup>[84]</sup>。Qiu 等<sup>[70]</sup>使用生物炭负载 nZVI 去除  $\text{Cr}^{6+}$ , 随着温度从 283 K 增加到 312 K, 材料对溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附量从 56.83  $\text{mg/g}$  增加到 70.17  $\text{mg/g}$ , 对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量增加从 24.58  $\text{mg/g}$  到 36.82  $\text{mg/g}$ 。Wang 等<sup>[30]</sup>合成了新型纤维素水凝胶涂层 nZVI 用于  $\text{Cr}^{6+}$  的去除并评估温度的影响, 结果表明, 随着温度从 10  $^\circ\text{C}$  升高到 40  $^\circ\text{C}$ , 去除效率从 64.5% 提高到了 98.2%。



### 4.3 共存成分

影响吸附过程的另一个重要因素是共存成分,包括天然有机物[腐植酸(HA)和富里酸]、金属阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ )和氧阴离子( $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ )<sup>[85]</sup>。

天然有机物一方面可以与目标重金属离子竞争铁基纳米材料上的活性位点,从而抑制材料对重金属的吸附;另一方面,天然有机物能和重金属离子络合,改变金属的物理化学性质,从而影响材料对重金属的吸附/固定<sup>[86]</sup>。此外,天然有机物可能与纳米铁基材料表面用于改性的稳定剂竞争,从而影响纳米材料的尺寸和稳定性,导致颗粒的聚集和沉积<sup>[87]</sup>。也有一些研究<sup>[88]</sup>表明,天然有机物能促进重金属离子的去除,降低金属的生物利用度和毒性。因此,天然有机物对不同铁基纳米材料去除重金属离子体系的影响有差异,需要根据具体情况分析。

Liu等<sup>[85]</sup>等制备了动物骨衍生多孔炭负载nZVI用于去除 $\text{Cr}^{6+}$ ,发现共存的HA、离子和离子强度对 $\text{Cr}^{6+}$ 的去除有显著影响,HA的存在抑制了纳米材料对 $\text{Cr}^{6+}$ 的去除,并且抑制作用随着HA浓度的增加而增加,这一结果表明HA会竞争材料表面的吸附位点。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 对 $\text{Cr}^{6+}$ 的去除没有明显影响,这主要是由于它们与Fe的亲合力低于Cr,然而 $\text{PO}_4^{3-}$ 抑制了 $\text{Cr}^{6+}$ 去除,这是因为 $\text{PO}_4^{3-}$ 能和铁(氢)氧化物形成具有高结合能的内层络合物,导致Cr和P之间的竞争吸附<sup>[89]</sup>。然而,与溶液pH的影响相比,共存的氧阴离子和阳离子对去除效果的影响并不显著。

## 5 总结与展望

铁基纳米材料具有大比表面积和高反应活性,在处理水中重金属污染领域表现出巨大的潜力和广阔的应用前景。但在未来使用铁基纳米材料以去除水体中的重金属离子污染物时,还需要克服一些瓶颈。首先,铁基纳米材料大多是不稳定的,往往容易聚集,这会降低去除效率,而且由于其纳米尺寸,从水系统中分离出来有时存在一定难度。与其他工程材料复合是一种有效的解决方案,但是纳米复合材料的改性和长期性能有待进一步研究。其次,目前对于铁基纳米材料的改性和功能化研究大部分是在实验室中进行的,铁基纳米材料的大规模工业化生产是其成为商业吸附剂的一个难题,不仅需要从经

济角度考虑合成和优化的成本,而且开发的新材料应具有绿色化学的特性。最后,使用纳米材料处理污染水体会产生额外影响,部分纳米材料会对环境和人类健康显示出毒性,但目前铁基纳米材料毒性的数据仅限于短期暴露,缺乏长期评估。因此,在未来的研究中应注意以下相关问题:(1)铁基纳米材料的稳定性和迁移能力应进一步提高,尽管改性和功能化能有效缓解铁基纳米材料易团聚和氧化的缺点,但其长距离迁移仍是难点,一定程度上限制了大规模应用;(2)铁基纳米材料合成方法需要优化,一些改性材料的制备方法不适合工业化生产,仅局限于实验室研究;(3)关注铁基纳米材料的回收和再利用,铁基纳米材料具有磁性,但它们的小尺寸使其难以与环境介质完全分离,建立有效的回收步骤(如磁策略)对于实现纳米颗粒从处理过的水中分离也很重要,深入研究解吸机理对于进一步提高再生效率具有重要意义;(4)铁基纳米材料与商业吸附剂的比较,如吸附容量、去除率、再生性和经济性,并且可以进一步研究在连续水处理设备中的应用。

### 参考文献

- [1] LI S, WANG W, LIANG F, et al. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 163–171. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.032.
- [2] ZOU H, ZHAO J, HE F, et al. Ball milling biochar iron oxide composites for the removal of chromium [Cr(VI)] from water: Performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125252. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125252.
- [3] BURAKOV A E, GALUNIN E V, BURAKOVA I V, et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 702–712. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.1011.1034.
- [4] AIN N K, SITI N A C A, ZULKARNAIN H, et al. Biosorption of copper(II) and iron(II) using spent mushroom compost as biosorbent [J]. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, 12(6): 7775–7786.
- [5] FAROOQI Z H, AKRAM M W, BEGUM R, et al. Inorganic nanoparticles for reduction of hexavalent chromium: Physicochemical aspects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123535. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123535.
- [6] GU Z M, FANG J, DENG B L. Preparation and evaluation of gac-based iron-containing adsorbents for arsenic removal [J].

- Environmental Science and Technology, 2005, 39(10): 3833–3843.
- [ 7 ] GONG Y Y, HUANG Y, WANG M X, et al. Application of iron-based materials for remediation of mercury in water and soil [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 102(5): 721–729.
- [ 8 ] TENG W, BAI N, LIU Y, et al. Selective nitrate reduction to dinitrogen by electrocatalysis on nanoscale iron encapsulated in mesoporous carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(1): 230–236.
- [ 9 ] LI K, XIE L, HAO Z, et al. Effective removal of Hg( II ) ion from aqueous solutions by thiol functionalized cobalt ferrite magnetic mesoporous silica composite[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 41(4): 503–509.
- [ 10 ] ABID N, KHAN A M, SHUJAIT S, et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 300: 102597. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [ 11 ] VELÁSQUEZ A A, MARÍN C C, URQUIJO J P. Synthesis and characterization of magnetite-maghemite nanoparticles obtained by the high-energy ball milling method[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2018, 20(3): 72. DOI: 10.1007/s11051-11018-14166-x.
- [ 12 ] SVETLICHNYI V A, SHABALINA A V, LAPIN I N, et al. Comparative study of magnetite nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in water and air[J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 402–410. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.10.189.
- [ 13 ] DAWI E A, OMMAR T, ACKERMANN R, et al. Irradiation induced elongation of Fe nanoparticles embedded in silica films [J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2020, 11(2): 147–158.
- [ 14 ] LE W J, LAW M C, CHAN Y S, et al. The potential of Fe-based magnetic nanomaterials for the agriculture sector [J]. ChemistrySelect, 2022, 7(17): e202104603. DOI: 10.1002/slct.202104603.
- [ 15 ] MITCHELL E, DE S F, GUPTA R K, et al. Probing on the hydrothermally synthesized iron oxide nanoparticles for ultra-capacitor applications [J]. Powder Technology, 2015, 272: 295–299. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.12.021.
- [ 16 ] AL-ABDALLAT Y, JUM’H I, BSOUL A A, et al. Photocatalytic degradation dynamics of methyl orange using coprecipitation synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(12): 277. DOI: 10.1007/s11270-11019-14310-y.
- [ 17 ] KAFSHGARI L A, GHORBANI M, AZIZI A. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanostructure by coprecipitation, sol-gel, and hydrothermal methods[J]. Particulate Science and Technology, 2018, 37(7): 904–910.
- [ 18 ] SIDDIQUE M, KHAN N M, SAEED M. Photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles synthesized via sol-gel route[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2019, 233(5): 595–607.
- [ 19 ] TAREKEGN M M, HIRUY A M, DEKEBO A H. Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solutions [J]. RSC Advances, 2021, 11(30): 18539–18551.
- [ 20 ] MU Y, JIA F, AI Z, et al. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(1): 27–45.
- [ 21 ] ZHANG C, YU Z G, ZENG G, et al. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 247–259. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.096.
- [ 22 ] ABDEL M M I A, ELGARAHY A M, FARRELL C, et al. Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 403: 213096. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213096.
- [ 23 ] DISSANAYAKE D, MANTILAKA M, PALIHAWADANA T C, et al. Facile and low-cost synthesis of pure hematite (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes [J]. RSC Advances, 2019, 9(37): 21249–21257.
- [ 24 ] LIU Y, WANG Y, ZHOU S, et al. Synthesis of high saturation magnetization superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres for swift chromium removal [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(9): 4913–4920.
- [ 25 ] LI T, YANG T L, YU Z Y, et al. Trivalent chromium removal from tannery wastewater with low cost bare magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 169: 108611. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108611.
- [ 26 ] TUUTIJARVI T, LU J, SILLANPAA M, et al. As ( V ) adsorption on maghemite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1415–1420. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.069.
- [ 27 ] ZHU F, MA S, LIU T, et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 184–190. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.302.
- [ 28 ] LIANG L, LI X, LIN Z, et al. The removal of Cd by sulfidated nanoscale zero-valent iron: The structural, chemical bonding evolution and the reaction kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122933. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122933.
- [ 29 ] DAI G Q, LI X X, FU H J, et al. A novel oxalated zero-valent

- iron nanoparticle for Pb(II) removal from aqueous solution: Performance and synergistic mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 122017. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122017.
- [30] WANG Y, YU L, WANG R, et al. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe(0) for Cr<sup>6+</sup> adsorption and reduction [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138625. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138625.
- [31] CHENG Y J, DONG H R, HAO T W. CaCO<sub>3</sub> coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117967. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117967.
- [32] REN L M, ZONG B N, ZHAO R, et al. Insights into the mechanism underlying remediation of Cr<sup>6+</sup> contaminated aquifer using nanoscale zero-valent iron@reduced graphene oxide [J]. *Environmental Research*, 2022, 214(4): 113973. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113973.
- [33] WANG H, ZHONG D J, XU Y L, et al. Enhanced removal of Cr<sup>6+</sup> from aqueous solution by nano-zero-valent iron supported by KOH activated sludge-based biochar [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129697. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129697.
- [34] LIU F, LOU Y, XIA F, et al. Immobilizing nZVI particles on MBenes to enhance the removal of U<sup>6+</sup> and Cr<sup>6+</sup> by adsorption-reduction synergistic effect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140318. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140318.
- [35] ZENG S J, ZHONG D J, XU Y L, et al. Biochar-loaded nZVI/Ni bimetallic particles for hexavalent chromium removal from aqueous solution [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2022, 1 - 12. DOI: 10.1080/01932691.01932022.02052310.
- [36] WANG Y, LIN N P, GONG Y S, et al. Cu-Fe embedded cross-linked 3D hydrogel for enhanced reductive removal of Cr<sup>6+</sup>: Characterization, performance, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130663. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130663.
- [37] WANG W J, REN J J, WANG C J, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polypyrrole-salicylaldehyde composite for efficient removal of Mn(VII) from aqueous solution by double-layer adsorption [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(28): e52515. DOI: 52510.51002/app.52515.
- [38] NUMPILAI T, CHENG C K, CHAREONPANICH M, et al. Rapid effectual entrapment of arsenic pollutant by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on bimodal meso-macroporous silica for cleaning up aquatic system [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134613. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134613.
- [39] WANG H, ZHUANG M, SHAN L, et al. Bimetallic FeNi nanoparticles immobilized by biomass-derived hierarchically porous carbon for efficient removal of Cr<sup>6+</sup> from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127098. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127098.
- [40] RUAN X, LIU H, NING X, et al. Screening for the action mechanisms of Fe and Ni in the reduction of Cr<sup>6+</sup> by Fe/Ni nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136822. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136822.
- [41] XU L, YAN K, MAO Y, et al. Enhancing the dioxygen activation for arsenic removal by CuO nano-shell-decorated nZVI: Synergistic effects and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123295. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123295.
- [42] LI J, ZHANG X, LIU M, et al. Enhanced reactivity and electron selectivity of sulfidated zerovalent iron toward chromate under aerobic conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(5): 2988-2997.
- [43] XU J, WANG Y, WENG C, et al. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(10): 5936-5945.
- [44] FU R B, YANG Y P, XU Z, et al. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-nZVI) [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 726-734. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.1007.1051.
- [45] LIANG L, LI X Q, GUO Y Q, et al. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124057. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124057.
- [46] PANDEY K, SHARMA S, SAHA S. Advances in design and synthesis of stabilized zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107993. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107993.
- [47] BADRUDDOZA A Z, SHAWON Z B, TAY W J, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 322-332.
- [48] MDLOVU N V, LIN K S, CHEN Z W, et al. Treatment of simulated chromium-contaminated wastewater using polyethylenimine-modified zero-valent iron nanoparticles [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 108: 92-101. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.12.011.
- [49] LI M, MU Y, SHANG H, et al. Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr<sup>6+</sup> removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118364. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118364.
- [50] XIE Y, YAN B, XU H, et al. Highly regenerable mussel-inspired Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polydopamine-Ag core-shell microspheres as

- catalyst and adsorbent for methylene blue removal [J]. *ACS Applied Material and Interfaces*, 2014, 6(11): 8845–8852.
- [51] SUAZO-HERNANDEZ J, SEPULVEDA P, MANQUIAN-CERDA K, et al. Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 810–819. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.125.
- [52] MORTAZAVIAN S, AN H, CHUN D, et al. Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium; Material characterizations and kinetic studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 781–795. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.170.
- [53] YANG F, XIE S B, WANG G H, et al. Investigation of a modified metal-organic framework UiO-66 with nanoscale zero-valent iron for removal of uranium (VI) from aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(16): 20246–20258.
- [54] LIU X S, XU H M, WANG L L, et al. Surface nano-traps of Fe<sup>0</sup>/COFs for arsenic (III) depth removal from wastewater in non-ferrous smelting industry [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122559. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122559.
- [55] YU X, WEI Y, LIU C, et al. Ultrafast and deep removal of arsenic in high-concentration wastewater: A superior bulk adsorbent of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes-impregnated graphene aerogel [J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 258–266. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.130.
- [56] FANG Y, WEN J, ZHANG H, et al. Enhancing Cr(VI) reduction and immobilization by magnetic core-shell structured NZVI@MOF derivative hybrids [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114021. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114021.
- [57] SUAZO-HERNÁNDEZ J, MANQUIAN-CERDA K, MORA M D L L, et al. Efficient and selective removal of Se<sup>VI</sup> and As<sup>V</sup> mixed contaminants from aqueous media by montmorillonite-nanoscale zero valent iron nanocomposite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123639. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123639.
- [58] KONG X, CHEN J, TANG Y, et al. Enhanced removal of vanadium(V) from groundwater by layered double hydroxide-supported nanoscale zerovalent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122392. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122392.
- [59] SHAHEEN S M, MOSA A, NATASHA, et al. Removal of toxic elements from aqueous environments using nano zero-valent iron- and iron oxide-modified biochar; A review [J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 375–395.
- [60] WU Y, GUAN C Y, GRISWOLD N, et al. Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal(loid)s and organic pollutants from the aquatic environment; Recent advances and perspectives [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123478. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123478.
- [61] BOPARAI H K, JOSEPH M, O'CARROLL D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 458–465.
- [62] YANG X, WAN Y, ZHENG Y, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 608–621. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.119.
- [63] DUAN C Y, MA T Y, WANG J Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101339. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101339.
- [64] PENG X, ZHAO Y, YANG T, et al. One-step and acid free synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 for enhanced arsenic removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 258: 26–32. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.08.050.
- [65] WANG S G, WANG K K, DAI C, et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 897–903. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.035.
- [66] QU J, LIU Y, CHENG L, et al. Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI for enhanced Pb(II) scavenging from water; Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123607. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123607.
- [67] EGODAWATTE S, DATT A, BURNS E A, et al. Chemical insight into the adsorption of chromium(III) on iron oxide/mesoporous silica nanocomposites [J]. *Langmuir*, 2015, 31(27): 7553–7562.
- [68] AHMAD M, AKANJI M A, USMAN A R A, et al. Turning date palm waste into carbon nanodots and nano zerovalent iron composites for excellent removal of methylthioninium chloride from water [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 16125. DOI: 10.1038/s41598-020-73097-x.
- [69] WU Y, PANG H, LIU Y, et al. Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 608–620. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.12.076.
- [70] QIU Y, ZHANG Q, GAO B, et al. Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron; Synergy of adsorption, reduction and transformation [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 115018. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115018.
- [71] LI Y, CHENG W, SHENG G, et al. Synergetic effect of a pillared bentonite support on Se(VI) removal by nanoscale zero

- valent iron [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174/175: 329–335. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.025.
- [72] LIU X, LAI D, WANG Y. Performance of Pb(II) removal by an activated carbon supported nanoscale zero-valent iron composite at ultralow iron content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 37–48. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.082.
- [73] RAMOS M A V, YAN W, LI X Q, et al. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core-shell structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113(30): 14591–14594.
- [74] WEI D, LI B, LUO L, et al. Simultaneous adsorption and oxidation of antimonite onto nano zero-valent iron sludge-based biochar: Indispensable role of reactive oxygen species and redox-active moieties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122057. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122057.
- [75] LIU K, LI F, ZHAO X, et al. The overlooked role of carbonaceous supports in enhancing arsenite oxidation and removal by nZVI: Surface area versus electrochemical property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126851. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126851.
- [76] YANG X, SHAHEEN S M, WANG J, et al. Elucidating the redox-driven dynamic interactions between arsenic and iron-impregnated biochar in a paddy soil using geochemical and spectroscopic techniques [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126808. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126808.
- [77] YANG Y, LI X, GU Y, et al. Adsorption property of fluoride in water by metal organic framework: Optimization of the process by response surface methodology technique [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101649. DOI: 10.1016/j.surfint.2021.101649.
- [78] DAS T K, BEZBARUAH A N. Comparative study of arsenic removal by iron-based nanomaterials: Potential candidates for field applications [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142914. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142914.
- [79] AHMED D N, NAJI L A, FAISAL A A H, et al. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 2042. DOI: 10.1038/s41598-020-58866-y.
- [80] BAGHERI S, ESRAFILI A, KERMANI M, et al. Performance evaluation of a novel rGO-Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PEI nanocomposite for lead and cadmium removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320: 114422. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114422.
- [81] YI Y, WANG X, MA J, et al. An efficient *Egeria najas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model [J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109912. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109912.
- [82] ALI A A, AHMED I S, ELFIKY E M. Auto-combustion synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for removal of lead ions from aqueous solution [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 31(1): 384–396.
- [83] LÜ X, ZHANG Y, FU W, et al. Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 633–643. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.07.024.
- [84] WANG Y, ZHAO D, FENG S, et al. Ammonium thiocyanate functionalized graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron for adsorption and reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 345–353. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.07.016.
- [85] LIU K, LI F B, TIAN Q W, et al. A highly porous animal bone-derived char with a superiority of promoting nZVI for Cr(VI) sequestration in agricultural soils [J]. *Journal of Environmental Science*, 2021, 104: 27–39. DOI: 10.1016/j.jes.2020.11.031.
- [86] PENG J F, SONG Y H, YUAN P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 633–640. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.
- [87] ZHAO X, LIU W, CAI Z, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation [J]. *Water Research*, 2016, 100: 245–266. DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.019.
- [88] LIU T, LO I M C. Influences of humic acid on Cr(VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 216(1/2/3/4): 473–483. DOI: 10.1007/s11270-010-0546-2.
- [89] FANG L, ZENG W, XU L, et al. Green rusts as a new solution to sequester and stabilize phosphate in sediments under anoxic conditions and their implication for eutrophication control [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124198. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124198.