

壳聚糖稳定纳米零价铁及衍生物 在水处理中的应用

冯颖, 张宏, 于汉哲, 李可心, 张建伟, 董鑫*

(沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 壳聚糖稳定纳米零价铁 (CS-NZVI) 是一种新型复合材料, 兼具还原能力和吸附能力, 可用于水中金属离子、含砷盐的去除和芳香族染料的降解。该文首先介绍了目前制备 CS-NZVI 的主要方法和特点, 总结了利用 CS-NZVI 处理重金属离子、砷离子、染料废水的机理和应用研究进展; 接着, 综述了壳聚糖改性 CS-NZVI、金属催化剂改性 CS-NZVI 及复合改性 CS-NZVI 的方法及其应用; 最后, 对优化 CS-NZVI 制备过程、拓宽应用条件、提高材料性能等方面提出了建议和展望。

关键词: 壳聚糖; 纳米零价铁; 吸附剂; 改性; 废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2577-10

Application of chitosan stabilized nanoscale zero-valent iron and its derivatives in water treatment

FENG Ying, ZHANG Hong, YU Hanzhe, LI Kexin, ZHANG Jianwei, DONG Xin*

(School of Mechanical and Energy Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Chitosan stabilized nanoscale zero-valent iron (CS-NZVI) is a novel composite material with both reducing and adsorption ability, which can be used in the removal of metal ions and arsenates in water and the degradation of aromatic dyes. In this review, the main synthesis methods and characteristics of CS-NZVI were firstly introduced, followed by summarization on the mechanism and application research progress of CS-NZVI in treatment of heavy metal ions, arsenic ions, dye wastewater. Subsequently, the modification methods and application progress of chitosan modified CS-NZVI, metal catalyst modified CS-NZVI and composite modified CS-NZVI were reviewed. Finally, suggestions and prospects for optimizing the preparation process of CS-NZVI, broadening the application conditions and improving the material properties were put forward.

Key words: chitosan; nanoscale zero-valent iron; adsorbents; modification; waste water

纳米零价铁 (NZVI) 是粒径在 1~100 nm 之间密实的 Fe^0 颗粒, 具有还原和化学吸附的双重功能, 广泛应用于工业水处理之中^[1]。NZVI 具有强还原性、比表面积大、易回收和价格低廉的特点, 在处理重金属离子^[2]、含砷盐^[3]、无机阴离子^[4]、卤代有机化合物^[5]、硝基芳香化合物^[6]等领域有广阔的应用

前景。但 NZVI 存在易团聚和易氧化的现象, 针对该问题研究人员采用了多种方法对其进行改性, 包括添加表面活性剂^[7]、添加高分子稳定剂^[8]、制备 NZVI 双金属体系和制备硫化型 NZVI^[9]等方法。其中, 在添加高分子稳定剂的研究中发现, 使用壳聚糖 (CS) 与 NZVI 相结合不仅可以有效解决易团聚

收稿日期: 2023-01-03; 定用日期: 2023-03-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230005

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21406142); 辽宁省自然科学基金项目 (2020-MS-230); 辽宁省教育厅科学研究项目 (LJ2020036); 中央引导地方科技发展专项 (2020JH6/10500051)

作者简介: 冯颖 (1975—), 女, 教授, 博士, E-mail: fengy75@163.com。联系人: 董鑫 (1990—), 女, 副教授, E-mail: dongxin1106@syuct.edu.cn。

和易氧化的问题,而且能结合壳聚糖的吸附性使吸附效果更好^[8]。

壳聚糖是一种天然有机高分子材料,是地球上仅次于纤维素第二丰富的生物聚合物,拥有丰富的来源,可以从菌类、藻类、软体动物、甲壳动物、高等植物中提取^[10-11]。壳聚糖无毒无害且可生物降解,具有良好的应用前景^[12]。壳聚糖富含氨基和羟基两种活性官能团,在去除金属离子、氟化物和有机污染物上有良好表现。壳聚糖不溶于水、碱和有机溶剂,具有良好的吸附效果和再生能力^[13-14]。现阶段研究者在壳聚糖的改性方面进行了大量工作,目的是改善壳聚糖的酸稳定性低、比表面积低、热稳定性低等缺点,实现壳聚糖稳定性能和吸附能力的提升^[15-16]。

壳聚糖稳定纳米零价铁材料(CS-NZVI)是将壳聚糖与纳米零价铁结合,兼顾壳聚糖的螯合吸附能力与纳米零价铁还原吸附能力的新型复合材料。CS-NZVI在水处理中的应用包括去除重金属离子、含砷盐、卤代烃和降解芳香族染料等^[17-18]。迄今为止,科研人员对CS-NZVI的吸附性能进行了大量的研究,CS-NZVI的吸附效率和稳定性与NZVI相比有很大提高。现阶段研究者以进一步提升CS-NZVI热稳定性和可再生性以及缩短吸附时间、改善吸附条件为目的,对CS-NZVI改性、CS-NZVI制备条件优化等方面开展研究工作。

本文对CS-NZVI及其衍生物在处理水中金属离子、含砷盐、芳香族染料的研究与应用进行了综述。介绍了CS-NZVI的吸附机理和CS-NZVI衍生物的种类,最后对CS-NZVI的未来发展趋势进行了展望,为将来在制备方法和设备的创新、实际应用领域的扩展提供思路。

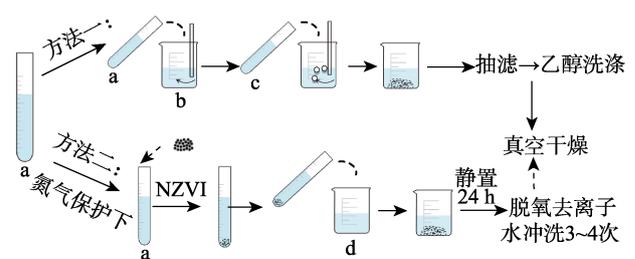
1 CS-NZVI 制备方法及应用概况

1.1 CS-NZVI 的制备方法

目前,CS-NZVI的制备主要有两种方法,第一种是在用液相还原法制备NZVI的过程中加入CS溶液,直接生成CS-NZVI。第二种是实验全程在氮气保护下进行,将成品NZVI与CS溶液在NaOH溶液中混合生成CS-NZVI。上述两种方法都需要对NZVI进行抗氧化处理,避免在制备过程中NZVI生成铁氧化物,导致制备产物CS-NZVI还原能力减弱及吸附能力降低。二者区别在于方法一是在反应过程中使用强还原剂来避免NZVI被氧化,而方法二是通过充入氮气对NZVI进行抗氧化保护。

图1为CS-NZVI的制备过程。方法一是将壳聚糖溶解于硝酸或者乙酸溶液之中得到壳聚糖溶液,将

壳聚糖溶液缓慢加入到 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中混匀,再向其中加入一定量的 NaBH_4 或 KBH_4 溶液,搅拌至无气泡产生后抽滤再用乙醇洗涤,最后经过真空干燥后得到CS-NZVI^[19]。上述方法是制备CS-NZVI最常用的方法,徐永瑶等^[19]制备的CS-NZVI表面致密多孔,且材料分散性良好。GENG等^[20]在上述方法的基础上将溶液置于氮气氛围中搅拌再加入强还原剂所制备的CS-NZVI的平均直径为82.4 nm。此后,金晓英等^[21]、ZHANG等^[22]、JIN等^[23]等均在此基础上优化制备方法,取得了分散性能很好的CS-NZVI。方法二的操作需全程在氮气保护下进行,将壳聚糖溶解于硝酸或者乙酸溶液之中得到壳聚糖溶液,将NZVI轻轻加入溶液之中,并将溶液迅速滴加至NaOH溶液中会立即形成CS-NZVI,继续将其保存在NaOH中24 h后,用脱氧去离子水冲洗3~4次,真空干燥或其保存在脱氧去离子水中备用^[24]。江勇等^[24]使用上述方法自制的CS-NZVI微球具有良好的吸附效果。颜小星等^[25]制备的材料规格均一,微球内部呈多孔结构。赵林等^[26]制备的微球抗氧化的性能很好且稳定性很强。LIU等^[27]在上述方法的基础上添加了乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)作为交联剂使CS-NZVI的机械强度更好,使其可以用作渗透性反应栅的反应材料。第二种方法与第一种方法相比,无需添加具有强还原性的化学试剂,制备过程更加简单且安全性更高。



a—CS 与 HNO_3 配制成 CS 溶液; b— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液; c— KBH_4 溶液; d—NaOH 溶液

图 1 CS-NZVI 的制备过程

Fig. 1 Preparation process of CS-NZVI

除常规方法外,研究者在CS-NZVI制备优化上做出了一些新的尝试。马丽等^[28]使用了绿色还原法制备NZVI,采用绿茶作为还原材料将 Fe^{2+} 还原为 Fe^0 ,使制备过程更加环保,产品更加安全。此外,桉树叶、果皮等也可以作为还原剂使用^[29-30]。FAN等^[31]采用了自制的撞击流旋转填充床反应器经过液相还原制备了CS-NZVI,是CS-NZVI在反应装置上的突破,该方法可以实现快速反应,得到粒度小且均匀的产品。

综上所述,在 CS-NZVI 制备过程中选用成本低廉、绿色环保的新材料和研发新型反应器优化 CS-NZVI 制备的条件,尚有很大的研究空间,是未来的发展趋势。

1.2 CS-NZVI 处理重金属离子的机理及应用

壳聚糖稳定纳米零价铁处理金属离子的机理由两部分构成:(1) 重金属离子与纳米零价铁接触后在纳米零价铁表面发生氧化还原并以固态形式析出附着于纳米零价铁表面。(2) 壳聚糖吸附金属阳离子是通过氨基和羟基螯合金属阳离子与其形成稳定螯合物,吸附金属阴离子主要是通过氨基和羟基在酸性溶液中水解为 -NH_3^+ 和 -OH_2^+ 与金属阴离子静电吸附,次要是壳聚糖官能团与金属阴离子以氢键形式结合。其次,CS 在吸附过程中的长链延伸可以

对残余金属离子进行网捕^[32]。CS-NZVI 与 NZVI 相比,CS 可以抑制 NZVI 团聚,让其均匀分散和增大比表面积,使 NZVI 稳定发挥氧化还原功能。

目前,CS-NZVI 常用于处理电镀、纺织印染、采矿、皮革制革、钢铁和汽车制造等行业的生产过程中产生的含铬废水。废水中的铬离子常以 Cr(VI) 和 Cr(III) 的形式存在,二者均有毒性且 Cr(VI) 的毒性约为 Cr(III) 的 100 倍^[33]。将 CS-NZVI 用于处理含铬废水可以显著降低毒性,CS-NZVI 去除铬离子的过程如图 2 所示。图 2 中 Cr(VI) 被吸附到粒子表面,壳聚糖的 -NH_2 水解为 -NH_3^+ 静电吸附 Cr(VI),NZVI 表面的 Cr(VI) 被还原为 Cr(III), Fe^0 被氧化为 Fe^{2+} ,反应生成 FeOOH 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$ 等固态化合物^[34]。

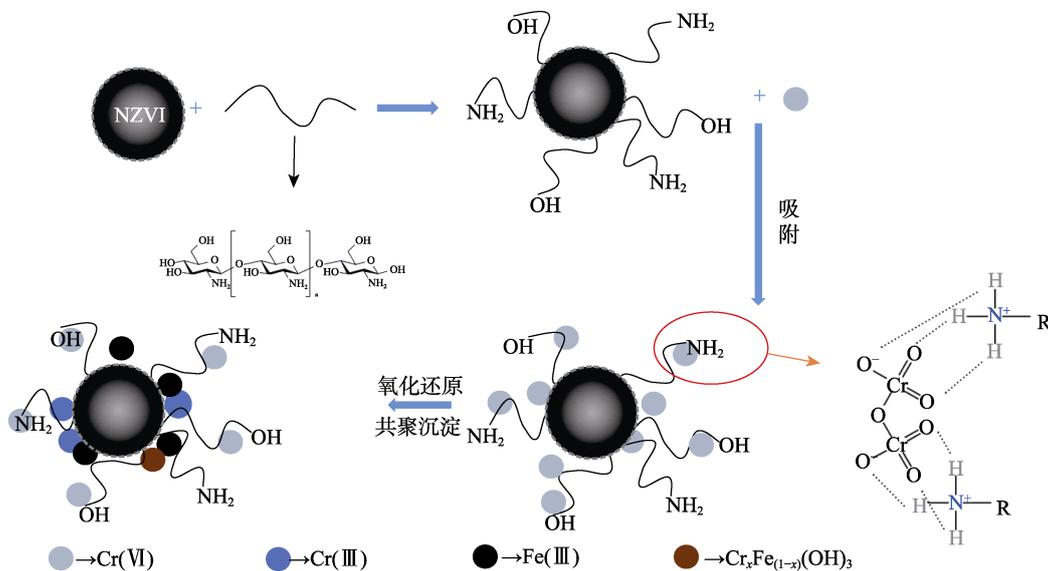


图 2 CS-NZVI 还原吸附 Cr(VI)

Fig. 2 Reduction adsorption of Cr(VI) by CS-NZVI

同理,CS-NZVI 也可以用于去除镉、铅、铀等金属离子。表 1 对多种体系中 CS-NZVI 与重金属离子的结合位点和吸附效果进行了总结。由表 1 可知,CS-NZVI 对 Cr(VI) 等金属阴离子和 Cd(II)、Pb(II)、U(VI) 等金属阳离子都有吸附效果。FAN 等^[31]在 CS-NZVI 投加量为 5 g/L 的条件下对吸附 Cr(VI) 的最佳初始溶液浓度、pH、温度进行了研究,实验显示,在 Cr(VI) 吸附溶液初始质量浓度为 20 mg/L、pH=3.9、温度为 30 °C 时吸附效果最好,且对 Cr(VI) 吸附率最高可达 99.6%。GENG 等^[35]以重金属 Cr(VI) 为目标污染物,动态实验研究 CS-NZVI 在模拟污染水样和实际污染水样的吸附效果。实际污染水样中 Cr(VI) 的去除率与模拟水样相比降低了 25%,证明实际水样中存在的其他离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,这些离子产生的氢氧化物会抑制

铁的氢氧化物的生成,导致 CS-NZVI 的还原吸附能力降低。LIU 等^[34]对 CS-NZVI 还原吸附 Cr(VI) 的机理进行了研究,NZVI 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 后,Cr(III) 和 Fe(III) 与 -NH_2 螯合或在吸附剂表面形成 Cr(III) 或 Fe(III) 的氢氧化物,使吸附溶液中 Cr(III) 含量显著减小。颜小星等^[25]将 CS-NZVI 应用于去除水中 Cd(II),研究发现,该吸附剂是多孔缝隙结构的高效吸附剂,其以化学还原为主将 Cd(II) 还原为 Cd(0)。ZHANG 等^[22]制备的 CS-NZVI 对 U(VI) 的最高去除率可达 591.72 mg/g,吸附过程是壳聚糖官能团螯合吸附和 NZVI 还原吸附协同进行。

综上所述,CS-NZVI 在吸附离子时,是 NZVI 与 CS 共同作用来实现,既保留了各自处理金属离子的能力,同时 CS 的添加使 NZVI 不易团聚,增加

了 NZVI 的比表面积,使 NZVI 的还原吸附能力和稳定性得到提升。在今后的研究中可以从增加

CS-NZVI 材料的稳定性、拓宽应用体系、适应多种 pH 和温度环境等方面进行深入研究。

表 1 CS-NZVI 还原吸附金属离子的类型和吸附效果总结
Table 1 Summary of types and adsorption effects of CS-NZVI reduction adsorption of metal ions

吸附金属离子种类	吸附金属离子	还原/吸附类型	CS-NZVI 与金属离子的结合位点	CS-NZVI 吸附效果	参考文献
金属阴离子	Cr (VI) (以含氧酸根形式存在)	NZVI 将 Cr (VI) 还原为 Cr (III) ; CS 的 -NH ₂ 和 -OH 水解后携带正电荷静电吸附金属阴离子	-NH ₂ 和 -OH Fe ⁰ 表面	吸附溶液毒性可显著降低,且吸附效果与 CS 或 NZVI 相比明显提升	[36]
	Cr (III)	NZVI 产生的正价金属离子与 Cr (III) 共聚沉淀;CS 的 -NH ₂ 螯合吸附 Cr (III)	-NH ₂ Fe ²⁺ 和 Fe ³⁺	NZVI 在吸附溶液中的 Fe ²⁺ 和 Fe ³⁺ 可与 Cr (III) 在吸附剂表层形成共聚沉淀,吸附效果明显提升	[34]
金属阳离子	Cd (II)	NZVI 将 Cd (II) 还原为 Cd (0) ; CS 的 -NH ₂ 和 -OH 螯合吸附 Cd (II)	-NH ₂ 和 -OH Fe ⁰ 表面	以 NZVI 的还原吸附为主,壳聚糖的螯合吸附为辅,与 CS 相比吸附能力明显提升	[25]
	Pb (II)	CS 的 -NH ₂ 和 -OH 螯合吸附 Pb (II)	-NH ₂ 和 -OH	CS-NZVI 吸附 Pb (II) 的去除效率可达 89.14%	[26]
	U (VI)	NZVI 将 U (VI) 还原为 U (IV) ; CS 的 -NH ₂ 和 -OH 螯合吸附 Cd (II)	-NH ₂ 和 -OH Fe ⁰ 表面	CS-NZVI 的吸附过程是 NZVI 与 CS 的官能团协同吸附来完成的,去除 U (VI) 的最高量为 591.72 mg/g	[22]

1.3 CS-NZVI 处理砷酸盐的机理与应用

砷酸盐常以 As (III) 和 As (V) 的形式存在于污染物中,此类有毒污染物产生于玻璃器皿、纸张、纸浆、水泥等工业制造^[13]。CS-NZVI 对其有两种去除机理,其一与去除重金属离子的原理相同,是通过将 As (III) 还原为 As (0) 从而使砷酸盐从溶液中分离。第二种通过将毒性较大的 As (III) 氧化为毒性低的 As (V) 再吸附去除 As (V),As (III) 的吸附机理如图 3 所示。HORZUM 等^[37]研究指出,As (III) 最先被吸附在 CS-NZVI 上,经过一段时间 As (III) 会被氧化为 As (V),As (V) 是比 As (III) 更稳定的存在。CS 上的羟基螯合金属离子,Fe⁰ 表面的铁氧化物的 Fe—O 键会吸引金属离子,使其附着于 NZVI 表面。在缺氧环境中,As (III) 在 CS-NZVI 表面会同时发生氧化和还原反应,As (III) 不仅被氧化为 As (V) 吸附于 NZVI 之上,而且会被还原为 As (0),形成金属间化合物。

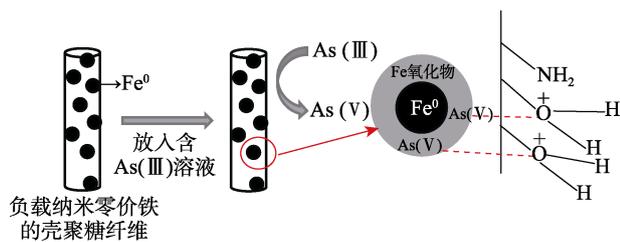


图 3 CS-NZVI 去除 As (III) 和 As (V) 的机理^[37]
Fig. 3 Mechanism of removal of As (III) and As (V) by CS-NZVI^[37]

YOADSOMSUAY 等^[38]调整 CS 和 NZVI 含量发现,CS 占 CS-NZVI 总质量的 2.5% 时 CS-NZVI 吸附 As (V) 的效果最好,实验证明较高含量的 CS 在酸性环境下有利于水中 As (V) 的去除。SU 等^[39]制备的三维蜂窝状结构的 CS-NZVI 复合泡沫在 -80 °C 下对 As (III) 和 As (V) 的去除能力分别高达 114.9 和 86.87 mg/g,证实多孔结构在低温条件下对 As (V) 和 As (III) 有良好的吸附能力。王侠等^[40]研究了竞争性阴离子/分子对 CS-NZVI 吸附 As (III) 的影响。当 K₂HPO₄、H₃BO₃、Na₂SiO₃ 和 CH₃COOH 的浓度为 0.05~0.50 mmol/L 时,CS-NZVI 对 As (III) 的去除率高达 99%,证实竞争性阴离子/分子对 CS-NZVI 吸附 As (III) 几乎不会产生影响。将 CS-NZVI 用于去除 As (III)、As (V) 时,能在较宽的 pH 范围内表现出稳定且高效的吸附能力,且不易受到竞争性阴离子或分子的干扰,具有良好的选择吸附性,是未来发展的重要趋势之一。

1.4 CS-NZVI 处理染料废水的机理与应用

染料废水是主要的有害工业废水之一,成分复杂且不易降解性,选择合适的处理方案十分困难^[41]。CS 与 NZVI 均有去除染料废水污染物的能力,CS 含有丰富的氨基,在酸性条件下质子化并携带正电荷,静电吸附阴离子染料。NZVI 主要是通过裂解生色团并将染料分子还原为中间产物,以达到脱色的效果。与 CS 或 NZVI 相比,CS-NZVI 去除污染物的效果显著提升,且主要应用于芳香族染料废水处理中。

表 2 是 CS-NZVI 降解染料的机理。由表 2 可知,

CS-NZVI 有显著的高吸附容量和稳定的吸附效果。当吸附剂吸附部分染料时可充当催化剂, 降低降解过程的反应活化能。JIN 等^[23]使用 CS-NZVI 降解酸性品红, 对其去除率可达 99%, 重复使用 7 次后去除率下降到 39.3%。实验证明 CS-NZVI 对酸性品红有良好的去除效果且可多次重复使用, 是有良好发展潜力的吸附材料。江勇等^[24]使用 CS-NZVI 活化硫酸盐研究其对目标污染物罗丹明 B 的脱色效果。CS-NZVI 可以将反应活化能从 20.4 kJ/mol 降到 10.9 kJ/mol。该吸附剂重复使用 5 次后依旧具有吸

附能力。徐柳等^[41]考察了不同条件下 CS-NZVI 对三氯乙烯 (TCE) 的降解性能, 实验发现, $m(\text{CS-NZVI}) : m(\text{TCE})=40 : 1 \sim 50 : 1$ 时, 其去除率可以达到 90%。LU 等^[42]采用 NaBH_4 还原对硝基苯酚, 考察了 CS-NZVI 的催化活性, 结果表明, CS-NZVI 具有良好的催化活性、分离性和可重复使用性。综述所述, CS-NZVI 与 NZVI 相比吸附率显著上升, 且重复利用次数增多。现阶段研究者对染料的研究还有待进一步扩展深化。今后的研究可以从 CS-NZVI 的催化效果、增加降解染料种类等方面深入探索。

表 2 CS-NZVI 降解染料的机理
Table 2 Mechanism of dye degradation by CS-NZVI

降解对象	结合位点	吸附机理	参考文献
酸性品红	$-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ Fe^0 表面	染料先被 CS 吸附在表面, 活泼金属 Fe^0 与水反应放出电子, 酸性品红作为电子受体被还原, 从而脱色	[23]
罗丹明 B	Fe^0 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中 $\text{O}-\text{O}$	CS-NZVI 内部的 Fe^0 氧化为 Fe^{2+} , 从而催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂而产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 更具氧化性能, 因此 CS-NZVI 利于降解脱色反应的进行	[24]
三氯乙烯	Fe^0	CS-NZVI 将氯元素从结合态变成离子态, TCE 中的氯元素被脱除	[41]
对硝基苯酚	Fe^0	NaBH_4 将电子向对硝基苯酚转移过程中, BH_4^- 被吸附到 CS-NZVI 表面, Fe^0 氧化过程中形成活性氢促使对硝基苯酚分子被还原	[42]

2 CS-NZVI 衍生物的研究进展

CS-NZVI 衍生物是对壳聚糖改性或纳米零价铁改性或多材料复合改性而得到的新材料, 改性的目的在于增加吸附污染物种类、增加 CS-NZVI 的稳定性、提升 CS-NZVI 还原效率等。

壳聚糖的改性主要是通过化学、物理过程或两者结合来完成。其中常见的化学改性是壳聚糖接枝特殊官能团或者交联壳聚糖。物理改性是制备壳聚糖纳米材料、凝胶和壳聚糖基复合材料等。壳聚糖改性的目的在于提升壳聚糖的吸附性能、提高重复利用次数、扩大吸附的 pH 范围和达到选择性去除污染物的效果等^[43-44]。NZVI 改性主要是通过添加金属催化剂来增加反应活性, 使还原效率得到提升。多材料复合改性主要是将 CS-NZVI 固定在载体上, 该方法不仅利于吸附后的分离处理, 而且可以将吸附剂分散处理, 提升吸附效果。

2.1 壳聚糖改性 CS-NZVI 的方法及其应用

壳聚糖改性稳定纳米零价铁是通过将 CS 进行交联或接枝改性后与 NZVI 形成的复合材料, 目的在于提升稳定性或增加吸附污染物的种类。交联改性的 CS-NZVI 与 CS-NZVI 相比稳定性更好, 吸附率更高。接枝改性的 CS-NZVI 与 CS-NZVI 相比增加了吸附污染物的种类。因此, 壳聚糖改性稳定纳米零价铁具有良好的应用前景。

交联过程可以增大聚合物的孔隙率和比表面积^[45]。

表 3 为几种交联剂改性的 CS-NZVI, 介绍了三种常见的交联剂所制备的吸附剂的特点和吸附效果。孙艳秋^[46]将环氧氯丙烷 (ECH)、乙二醇二缩水甘油醚 (EGDE) 和戊二醛 (GLA) 三种壳聚糖交联剂用于 CS-NZVI 改性, 添加交联剂可以使其形成更稳定的多孔网状结构, 使其比表面积增大并且耐酸性增强。因此, 交联改性后的吸附剂可以显著提升对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率。在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 20 mg/L、温度为 20 °C、pH 在 3.9~8.9 时, 改性后的 CS-NZVI 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率更高, 且改性后的 CS-NZVI 在 pH 在 3.9~5.8 之间时对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率可达 99%。与 CS-NZVI 相比, 改性后的吸附剂可以在偏酸性或碱性的环境中依旧保持高去除率, 稳定性更好。其中, 交联改性后 GLA-CS-NZVI 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附效果最好。LIU 等^[27]合成环氧氯丙烷-壳聚糖-纳米零价铁微球, 改性后的颗粒粒径变小, 仅为 23.2 μm , 而未改性的 CS-NZVI 的平均粒径为 42.6 μm 。粒径减小可以增加比表面积和机械强度, 从而强化吸附效果。

接枝改性是在 CS 上引入其他官能团, 例如接枝丙烯酰胺、乙烯基、羧基、环糊精等。丰富的官能团种类可以使其应用在更多的污染物处理中, 其原理是给 CS 接枝更加灵敏的且具有吸附能力的官能团。新引入的官能团与氨基、羟基共同工作, 使 CS 的吸附能力提升或选择性处理目标污染物。研究人员在接枝改性 CS-NZVI 上已经取得了很大的突破, 将其主要应用于吸附重金属离子上。

表 3 不同交联剂改性 CS-NZVI 的还原吸附效果
Table 3 Reduction adsorption effect of CS-NZVI modified by different crosslinkers

交联剂	结构	交联改性吸附剂	吸附污染物	交联改性的结合位点和特点	吸附/还原效果	参考文献
表氯醇(环氧氯丙烷)		ECH-CS-NZVI	Cr(VI)	ECH 通过与壳聚糖 C ₆ 上的一OH 交联, 形成比 CS-NZVI 更密集的多孔网状结构	ECH-CS-NZVI 在吸附溶液 pH<6.3 时可以稳定吸附 Cr(VI), 且该吸附剂具有重复使用的能力, 第二次和第三次重复使用去除率分别为 76.6%和 48.2%	[27]
乙二醇二缩水甘油醚		EGDE-CS-NZVI	Cr(VI)	EGDE 只与壳聚糖-NH ₂ 发生反应, 并且-NH ₂ 的质子化溶解使 EGDE-CS-NZVI 的机械强度高于 CS-NZVI	EGDE-CS-NZVI 在 pH<5.8 且 pH>4 时与 CS-NZVI 相对对 Cr(VI) 的去除率明显提高	[46]
戊二醛		GLA-CS-NZVI	Cr(VI)	GLA 通过醛基与壳聚糖的一NH ₂ 发生 Schiff 反应形成稳定的网状结构, 且 GLA-CS-NZVI 孔径与 CS-NZVI 相比明显减小	GLA-CS-NZVI 在 pH<5.8 或温度在 15~30 °C 时与 CS-NZVI 相对对 Cr(VI) 吸附率均有显著提升, 且最高可达 99.65%	[46]

图 4 为羧甲基壳聚糖-β-环糊精-纳米零价铁 (CS-NZVI-CMβ) 去除 Cr(VI) 和 Cu(II) 的原理图, CS-NZVI-CMβ 微球表面含有一OH、—COOH、—NH₂ 等官能团, 这些官能团可以螯合金属离子形成稳定的螯合物。图 4a 表示羧甲基壳聚糖与 β-环糊精结合形成了 CS-CMβ 环状结构; 图 4b 表示 CS-CMβ 与 NZVI 相结合形成了 CS-NZVI-CMβ 微球; 图 4c 中 CS-NZVI-CMβ 在 NZVI 表面将 Cr(VI) 和 Cu(II) 部分还原为 Cr(III) 和 Cu(0), 部分未还原的离子被吸附剂官能团螯合吸附。开发含有 CS 的环糊精衍生物是为了将 CS 和环糊精的特殊潜在特性结合起来, 使其与许多物质形成非共价连接复合物, 从而改变其物理化学性质。SIKDER 等^[47] 在研究中发现, 羧甲基壳聚糖-β-环糊精-纳米零价铁微球除去 Cr(VI) 和 Cu(II) 的效率是 NZVI 或者 CS 的两倍。

和 Cu(II) 部分还原为 Cr(III) 和 Cu(0), 部分未还原的离子被吸附剂官能团螯合吸附。开发含有 CS 的环糊精衍生物是为了将 CS 和环糊精的特殊潜在特性结合起来, 使其与许多物质形成非共价连接复合物, 从而改变其物理化学性质。SIKDER 等^[47] 在研究中发现, 羧甲基壳聚糖-β-环糊精-纳米零价铁微球除去 Cr(VI) 和 Cu(II) 的效率是 NZVI 或者 CS 的两倍。

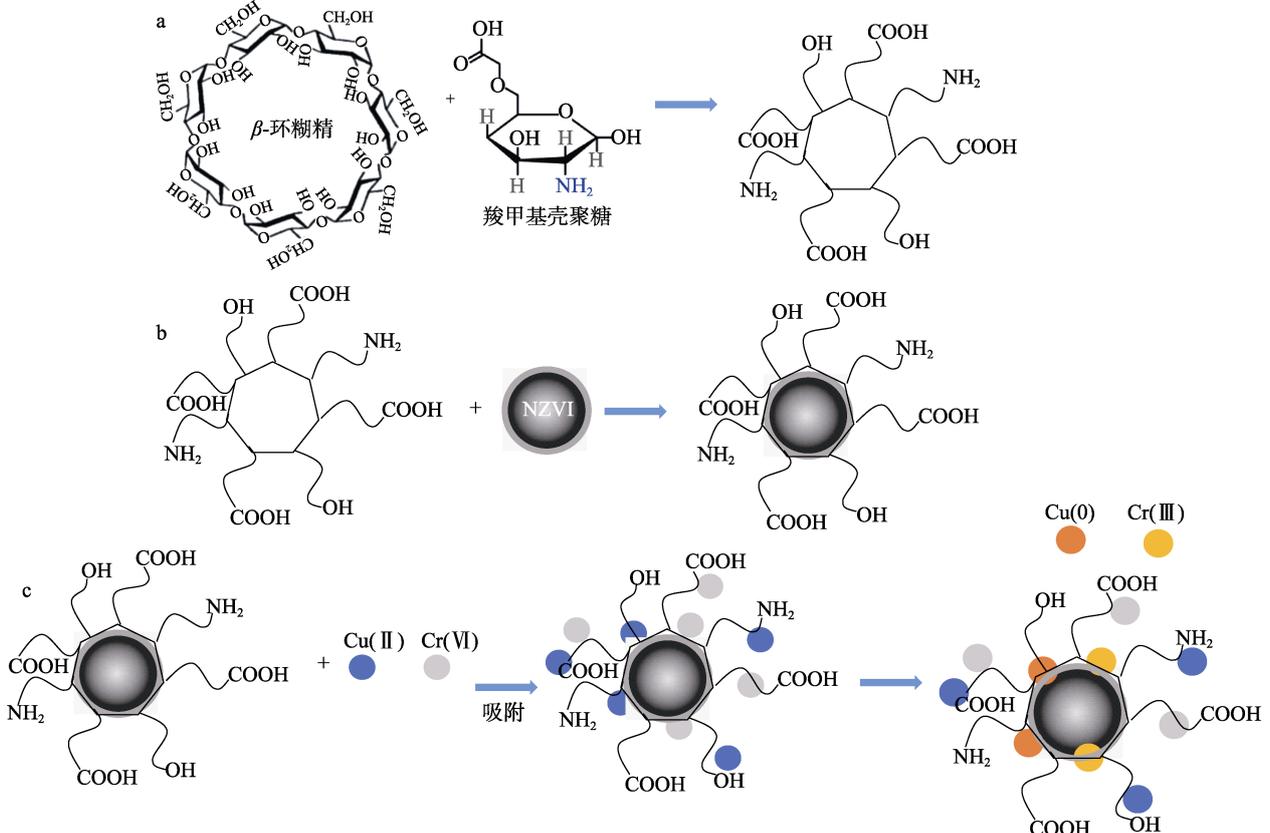


图 4 CS-NZVI-CMβ 去除 Cr(VI) 和 Cu(II) 的原理图^[47]
Fig. 4 Schematic diagram of removal of Cr(VI) and Cu(II) by CS-NZVI-CMβ^[47]

上述研究表明, 交联壳聚糖稳定纳米零价铁材料与 CS-NZVI 相比有更宽的 pH 应用范围、更高的去除率和稳定性。交联后复合材料的机械性能提升, 可以使材料适用于特殊加工工艺, 例如制备壳聚糖基复合膜等。接枝改性壳聚糖稳定纳米零价铁与 CS-NZVI 相比有更丰富的活性官能团, 吸附效率更高。今后的研究可以从 CS-NZVI 的壳聚糖改性出发, 寻找应用 pH、温度、初始浓度范围更大, 且能保持高吸附率的改性壳聚糖稳定纳米零价铁的新材料。

2.2 金属催化剂改性 CS-NZVI 的方法及应用

在 CS-NZVI 内添加金属催化剂可以增加反应活性、降低反应活化能和加快反应速度, 使金属催化剂改性后的材料具有更高的还原特性。表 4 为不同金属催化剂改性的 CS-NZVI 的去除机理。通常将 Ni、Cu、Zn、Pd 等金属作为金属催化剂与 CS-NZVI 结合形成新的复合材料。目前, 金属催化剂改性的 CS-NZVI 应用于含三氯乙烯、金属离子和芳香族有机化合物的水处理中。

表 4 不同种类金属催化剂改性 CS-NZVI 的去除机理
Table 4 Removal mechanism of CS-NZVI modified by different metal catalysts

金属催化剂种类	金属催化剂改性吸附剂	处理污染物种类	去除机理	参考文献
镍	CS-NZVI-Ni	卤代有机化合物、钴、镉等金属离子	NZVI 与 Ni 构成了原电池体系使金属镍产生活性氢强化了 CS-NZVI 的还原能力	[48]
铜	CS-NZVI-Cu	六价铬	Cu 和 NZVI 的电偶效应加快了电子的传输, 且 Cu 的价态升高后代替部分零价铁形成共聚沉淀, 使 NZVI 的还原能力增强	[49]
锌	CS-NZVI-Zn	铜离子和六价铬离子	Zn 可以促进促进电子向 NZVI 中转移, 对 Fe 有极强的供电子能力, 使 NZVI 的还原性能增强	[50]
钯	CS-NZVI-Pd	卤代有机化合物	Pd 作为过渡金属具有空轨道, 可以通过合适的前沿轨道与卤代有机化合物中氯元素的 P 电子对充分削弱 C—C 键, 降低脱氯反应活化能	[51]

在 CS-NZVI 中添加镍后形成新复合材料 CS-NZVI-Ni, Fe 与 Ni 在反应过程中构成原电池体系, 加速 Fe 的氧化反应, 反应产生的氢会附着于镍表面, 经镍催化形成活性氢来提升还原效率^[48]。活性氢是携带多余电子的氢原子, 其具有强烈的抗氧化性和还原性且能额外释放电子。因此活性氢的产生可有效促进还原反应的进行。图 5 是 CS-NZVI-Ni 降解三氯乙烯的原理图, 少量镍在 NZVI 表面, 周围包覆 CS 高分子, 金属镍的催化作用使体系产生大量活性氢, 使体系具有较高的还原特性, 提升了降解三氯乙烯的效率。

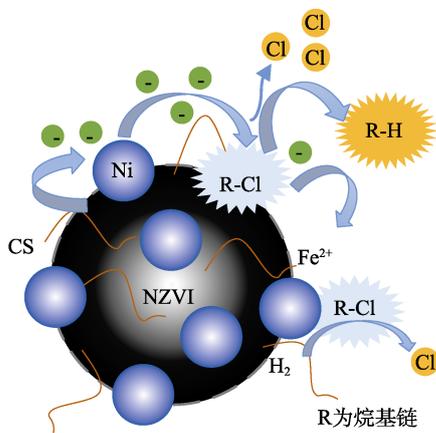


图 5 CS-NZVI-Ni 降解三氯乙烯的原理图^[48]

Fig. 5 Schematic diagram of trichloroethylene degradation by CS-NZVI-Ni^[48]

翁秀兰等^[52]对比研究 CS-NZVI 与 CS-NZVI-Ni 去除 Co^{2+} 的效果。在相同实验条件下反应 60 min 后 CS-NZVI-Ni 对 Co^{2+} 的去除率高达 100%, 而 CS-NZVI 的去除率仅为 88%, 该实验证明镍催化剂改性的 CS-NZVI 可以显著提升对 Co^{2+} 的吸附效果。

GONCALVES 等^[53]对 CS-NZVI-Ni 降解性能和最佳铁镍配比展开研究。结果证实, CS-NZVI-Ni 可以有效降解尼美舒利和降低体系毒性, 并且得出铁镍双金属系统质量分数的最佳组成为 17% 的 Ni 和 83% 的 Fe。WENG 等^[54]对 CS-NZVI-Ni 处理废水中的混合污染物阿莫西林和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的效果进行研究, 实验显示 CS-NZVI-Ni 在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 60 mg/L、吸附 60 min 后, 阿莫西林和 $\text{Cd}(\text{II})$ 竞争吸附使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附率从 93.0% 和 90.9% 降低到了 68.9% 和 81.3%。污水处理的实际工况属于多离子共存的复杂体系, 因此对多离子共存体系进行研究具有实际意义。研发具有选择性吸附的吸附剂仍是拓宽应用领域的关键。

在 CS-NZVI 中添加铜后形成新复合材料 CS-NZVI-Cu, Cu 增加了电偶效应, 这种结构有利于反应电子的产生和传输。图 6 为 CS-NZVI-Cu 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的机理示意图。CS-NZVI-Cu 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的机理与 CS-NZVI 吸附重金属离子的区别是 Cu 的存在会形成新的共沉淀且 Cu 会促进电子的转移使反应速率加快。JIANG 等^[49]发现, CS-NZVI-Cu 最

大 Cr (VI) 去除率高于同条件下 NZVI、NZVI-Cu、CS-NZVI 的去除率, 具有铜电效应和 CS 吸附双重功能组合的双金属 CS-NZVI-Cu 可以有效去除废水中高浓度的六价铬。除使用铜作催化剂以外, 研究

人员还尝试使用 Pd 对 CS-NZVI 进行改性。KUSTOV 等^[51]对 CS-NZVI-Pd 用于全氯乙烯脱氯展开了研究, 加入 Pd 后 CS-NZVI 的稳定性得到了改善, 材料的活性时间延长。

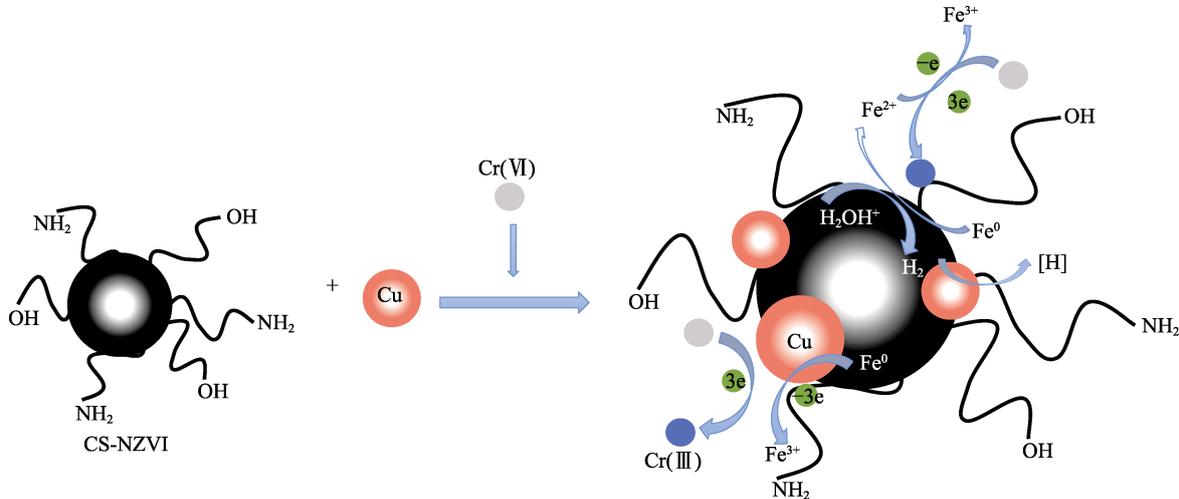


图 6 CS-NZVI-Cu 去除 Cr (VI) 的机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of mechanism of Cr (VI) removal by CS-NZVI-Cu

综上所述, 金属催化剂改性的 CS-NZVI 通过促进电子转移和活性氢的产生来提升还原效率、降低反应活化能、加快反应速率。金属催化剂改性的壳聚糖稳定纳米零价铁与 CS-NZVI 相比吸附降解的效率更高且性质更稳定。现阶段研究者主要致力于对 CS-NZVI-Ni、CS-NZVI-Cu 等材料的吸附降解能力进行研究, 对改性材料的金属催化剂含量在复合材料中所占的最佳比例有待进一步深化研究。今后, 金属催化剂改性壳聚糖稳定纳米零价铁的研究可以从利用某一种金属催化剂改性的复合材料处理多种混合污染物, 以及利用多种金属催化剂改性后针对

性处理某一污染物来展开。

2.3 复合改性 CS-NZVI 的方法及应用

复合改性 CS-NZVI 是通过将 CS-NZVI 材料均匀分散固定于载体之上, 来增大材料与杂质的有效接触面积、提高材料强度并实现吸附后与溶液的快速分离。表 5 为几种复合改性 CS-NZVI 的介绍, 该吸附剂将石墨烯、核桃壳、PVA 纤维垫等作为载体与 CS-NZVI 结合, 可快速吸附和降解重金属离子、砷离子、芳香族染料和药物。曾春芽等^[55]制备了石墨烯-壳聚糖-纳米零价铁材料 (CS-GO-NZVI), 研究发现, 其具有良好的拉伸强度和高的热稳定性。

表 5 复合改性 CS-NZVI 的构成和特点

Table 5 Composition and characteristics of composite modified CS-NZVI

吸附污染物种类	吸附/降解对象	载体材料	特点	参考文献
染料	孔雀石绿	ZnS	吸附剂灵敏性能好、反应速率快	[56]
金属离子	Cr (VI)	可渗透反应屏障 (PRB)	生产成本低、可充当吸附反应器填料	[60]
	Cu (II)			
	Cd (II)			
	Pb (II)			
	Cr (VI)	多孔阳极氧化铝膜 (PAA)	带正电荷的 PAA 可以减少 NZVI 氧化; 吸附剂的吸附率明显提升	[57]
卤代烃	四环素	核桃壳	吸附剂回收利用了核桃壳且反应时间短、去除率高	[58]
砷酸盐	As (III) As (V)	聚乙烯醇 (PVA)	材料比表面积大、吸附效果好; 对环境友好且天然可降解	[59]

夏虹等^[56]发现, 在磁性材料表面生长的 CS-NZVI-ZnS 材料可以快速灵敏地光解镁。SUN 等^[57]将 CS-NZVI 与多孔阳极氧化铝膜 (PAA) 结合, 进一步保护 NZVI 的还原能力, 对 Cr (VI) 的最大吸附

量达到了 113 mg/g。因此, 该吸附剂在吸附 Cr (VI) 上有良好的吸附能力。WANG 等^[58]将核桃壳作为载体而制备的吸附剂利于分离回收且短时间内可通过物理吸附和化学还原去除四环素, 其对四环素的去

除率高达 99.02%以上。DIVYA 等^[59]使用聚乙烯醇与 CS-NZVI 结合制备了新型静电纺壳聚糖-PVA-纳米零价铁纤维垫, 其去除 As(III) 和 As(V) 的结果令人满意, 吸附容量分别可达 (200.0±10.0) 和 (142.9±7.2) mg/g。

上述研究表明, 复合改性 CS-NZVI 可以实现快速分离, 对该材料的继续开发利用具有很大的潜力。

3 结束语与展望

国家发展战略指出, “十四五”期间, 污水处理和资源化利用仍是有效缓解水资源供需矛盾, 管控水环境污染的重要路径。而开发新型的绿色、低碳、可循环利用的吸附剂是实现这一目标的有效手段。本文所述壳聚糖稳定纳米零价铁具有显著的吸附效果和还原吸附能力, 与壳聚糖相比具有还原性, 能通过转换离子价态来降低其毒性, 与单独的纳米零价铁相比有更大的比表面积、良好的分散和迁移性能, 深入研究壳聚糖稳定纳米零价铁及其衍生材料具有重大意义。

研究者对壳聚糖稳定纳米零价铁开展了大量研究工作, 包括对壳聚糖与纳米零价铁的最佳配比的研究、对去除污染物的最佳 pH 的研究、对反应温度、初始浓度等最佳条件的研究等。进一步的工作可以从以下几方面进行考虑: (1) 对 CS-NZVI 的制备过程进行优化, 选用来源广泛、绿色安全的还原剂或研发新型反应器实现快速高效制备。(2) 对混合体系中选择性吸附目标金属离子展开研究并将其应用于从复杂废水环境中回收金属的工艺之中。

(3) 以提升 CS-NZVI 的吸附稳定性和吸附容量为目的对其进行改性研究, 得到在多种工况下都能保持高吸附率且能稳定存在和回收利用的吸附剂材料。(4) 使用 Materials Studio、Hyperchem、Materials Explorer 等分子模拟软件对 CS-NZVI 及其衍生材料的结构和吸附进行模拟研究, 丰富对复合材料的研究方法。

参考文献:

- [1] XU N (徐楠), WANG F (王芳). Preparation of nano-zero valent iron composite and its application in environmental pollution control[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science Edition) (苏州科技大学学报: 自然科学版), 2020, 37(4): 1-12.
- [2] JIN X (金旭), LIU F (刘方), DU H (杜嫒), *et al.* Research progress on the application of nano-fiber supported zero-valent iron based materials in environmental remediation[J]. Journal of Textile Science and Technology (纺织学报), 2022, 43(3): 201-209.
- [3] YIN L W, LIU L J, LIN S, *et al.* Synthesis and characterization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) as an adsorbent for the simultaneous removal of As(III) and As(V) from groundwater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47(47): 1-11.
- [4] LIU J (刘静), GU T H (顾天航), WANG W (王伟), *et al.* Surface chemistry and crystalline phase transformation of nanosized zero-valent iron in aqueous phase reaction[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2019, 77(2): 121-129.
- [5] ZHAO X F (赵旭飞), WEI C J (魏才健), ZHANG J (张瑾), *et al.* Kinetic study on degradation of halogenated hydrocarbons in groundwater by zero-valent iron particles with different particle sizes [J]. Acta Scientiarum Universitat Pekinensis (Natural Science) (北京大学学报: 自然科学版), 2018, 54(2): 435-442.
- [6] FU X Y (傅晓艳), ZHAO W T (赵委托), DU J K (杜江坤), *et al.* Degradation of Rhodamine B by persulfate activated by stabilized nano zero-valent iron[J]. China Water and Wastewater (中国给水排水), 2020, 36(11): 57-62.
- [7] YANG X D (杨晓丹), WANG Y R (王玉如), Li M R (李敏睿). Preparation, modification and removal of heavy metals and organic pollutants from wastewater by nano-sized zero-valent iron[J]. Chemical Industry Progress (化工进展), 2019, 38(7): 3412-3424.
- [8] HUANG D, REN Z Y, LI X Y, *et al.* Mechanism of stability and transport of chitosan-stabilized nano zero-valent iron in saturated porous media[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(10): 1-16.
- [9] XU Y (徐妍), YUAN C G (苑春刚). Preparation, stabilization and application of zero-valent iron nanocomposites[J]. Advances in Chemistry (化学进展), 2022, 34(3): 717-742.
- [10] MINA K, MAHYAR M, ABBASALI Z, *et al.* A review on the use of chitosan and chitosan derivatives as the bio-adsorbents for the water treatment: Removal of nitrogen-containing pollutants[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 273: 625-637.
- [11] FENG Y (冯颖), SHAO J (邵娟), LI Q X (李齐雪), *et al.* Research progress on removal of metal ions by chitosan and its derivatives[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(10): 1971-1980.
- [12] KOLODZIEJSKA M, JANKOWSKA K, KLAKE M, *et al.* Chitosan as an underrated polymer in modern tissue engineering[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 3019-3062.
- [13] OMER A M, DEY R, ELTAWEL A S, *et al.* Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(2): 1-25.
- [14] ARANAZ I, ALCANTARA A R, CIVERA M C, *et al.* Chitosan: An overview of its properties and applications[J]. Polymers, 2021, 13(19): 3256-3282.
- [15] WANI T U, PANDITH A H, SHEIKH F A. Polyelectrolytic nature of chitosan: Influence on physicochemical properties and synthesis of nanoparticles[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 65: 1-13.
- [16] ZHANG Y Z, ZHAO M W, CHENG Q, *et al.* Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review[J]. Chemosphere, 2021, 279: 1-19.
- [17] SADIQ A C, OLASUPO A, NGAH W S W, *et al.* A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 1151-1163.
- [18] LIAKOS E V, LAZARIDOU M, MICHAILEDIOU G, *et al.* Chitosan adsorbent derivatives for pharmaceuticals removal from effluents: A review[J]. Macromol, 2021, 1(2): 130-154.
- [19] XU Y Y (徐永瑶), SHEN W Q (沈王庆), LIU Y (刘银), *et al.* Adsorption of Cr(VI) by chitosan-supported nanosized zero-valent iron[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(1): 228-233.
- [20] GENG B, JIN Z H, LI T L, *et al.* Preparation of chitosan-stabilized Fe⁰ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(18): 4994-5000.
- [21] JIN X Y (金晓英), CHEN Z X (陈征贤), GUO F P (郭飞鹏), *et al.* Ultrasound-assisted degradation of acid fuchsin by chitosan/

- zero-valent nano-iron[J]. Chinese Journal of Environmental Science (环境科学学报), 2013, 33(4): 1004-1009.
- [22] ZHANG Q, ZHAO D L, FENG S J, *et al.* Synthesis of nanoscale zero-valent iron loaded chitosan for synergistically enhanced removal of U(VI) based on adsorption and reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 552: 735-743.
- [23] JIN X Y, ZHUANG Z C, YU B, *et al.* Functional chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 1-21.
- [24] JIANG Y (江勇), YANG Y (杨英), TANG Y W (唐跃武), *et al.* Catalytic degradation of Rhodamine B by chitosan coated iron nanoparticles[J]. Water Treatment Technology (水处理技术), 2018, 44(11): 59-65.
- [25] YAN X X (颜小星), LIU X Y (柳听义), WANG Z L (王中良). Study on removal of divalent cadmium from water by chitosan-nano zero-valent iron spheres[J]. Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition) (天津师范大学学报: 自然科学版), 2014, 34(3): 42-46.
- [26] ZHAO L (赵林), SONG W J (宋文杰), SONG W N (宋伟男), *et al.* Removal of Cr(VI), Pb²⁺ and Cd²⁺ from overhanging water and sediment by chitosan nanoparticles[J]. Environmental Pollution and Prevention (环境污染与防治), 2016, 38(12): 10-16, 21.
- [27] LIU T Y, WANG Z L, ZHAO L, *et al.* Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 47(17): 6691-6700.
- [28] MA L (马丽), YI C R (易春容), WENG X L (翁秀兰), *et al.* Preparation and chromium removal of nano-chitosan-iron composites[J]. Guangzhou Chemistry (广州化学), 2018, 43(2): 9-14, 29.
- [29] WENG X L, GUO M Y, LUO F, *et al.* One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 904-911.
- [30] MACHADO S, GROSSO J P, NOUWS H P A, *et al.* Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles[J]. Science of the Total Environment, 2014, 496: 233-240.
- [31] FAN H L, REN H Y, MA X Z, *et al.* High-gravity continuous preparation of chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron towards Cr(VI) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 1-50.
- [32] IREM D, JONAS B, ETIENNE D, *et al.* Nanoscale evidence unravels microalgae flocculation mechanism induced by chitosan[J]. ACS Applied Biomaterials, 2020, 3(12): 8446-8459.
- [33] FILIK H, AVAN A A. Dextran modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction coupled with linear sweep voltammetry for the speciation of Cr(VI) and Cr(III) in tea, coffee, and mineral water samples[J]. Food Chemistry, 2019, 292: 151-159.
- [34] LIU T Y, ZHAO L, SUN D S, *et al.* Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1): 724-730.
- [35] GENG B, JIN Z H, LI T L, *et al.* Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe⁰ nanoparticles[J]. Chemosphere, 2009, 75(6): 825-830.
- [36] LIU T Y, ZHAO L, WANG Z L. Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe⁰-nanoparticles-chitosan composite beads: Characterization, kinetics and thermodynamics[J]. Water Science Technology, 2012, 66(5): 1044-1051.
- [37] HORZUM N, DEMIR M M, NAIRAT M, *et al.* Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic[J]. RSC Advances, 2013, 3: 7828-7837.
- [38] YOADSOMSUAY T, GRISDANURAK N, LIAO C H. Influence of chitosan on modified nanoscale zero-valent iron for arsenate removal [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(38): 1-9.
- [39] SU F C, ZHOU H J, ZHANG Y X, *et al.* Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 478: 421-429.
- [40] WANG X (王侠), WANG X (王欣), DU Y Y (杜艳艳), *et al.* Effect of modified nano-zero-valent iron on remediation of as pollution in paddy soil[J]. Research of Environmental Science (环境科学研究), 2017, 30(9): 1406-1414.
- [41] XU L (徐柳), ZOU Y (邹炎), YAN C (颜椿), *et al.* Experimental study on removal of trichloroethylene from water by chitosan coated nano-iron[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2018, 38(2): 22-30.
- [42] LU H F, QIAO X L, WANG W, *et al.* Chitosan stabilised nanoscale zero-valent iron for the catalytic reduction of *p*-nitrophenol[J]. Micro Nano Letters, 2014, 9(7): 446-450.
- [43] OLIVEIRA S A, SOUSA C R, DACHAMIR H, *et al.* Chitosan as a matrix of nanocomposites: A review on nanostructures, processes, properties, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 1-13.
- [44] KUNAL P, DEEPTI B, PREETAM S, *et al.* Selected applications of chitosan composites[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(20): 1-26.
- [45] OLALEKAN S I, WEN D O, MOHD S F B. Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 408: 1-62.
- [46] SUN Y Q (孙艳秋), LIU T Y (柳听义), WANG Z L (王中良). Removal of Cr(VI) from water by surface modified chitosan nanoparticles[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2016, 10(11): 6111-6117.
- [47] SIKDER M T, MIHARA Y, ISLAM M S, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-caboxymethyl- β -cyclodextrin entrapped nanoscale zero-valent iron composite for Cu(II) and Cr(VI) removal from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 378-387.
- [48] ZHOU X Y (周轩亦), LI Z (李哲), CHEN J W (陈家玮). Study on the mobility of nano-sized Fe-Ni bimetal coated with chitosan and its degradation of trichloroethylene in groundwater[J]. Geoscience (现代地质), 2018, 32(6): 1322-1328.
- [49] JIANG D N, HUANG D L, LAI C, *et al.* Difunctional chitosan-stabilized Fe/Cu bimetallic nanoparticles for removal of hexavalent chromium wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2018, 644: 1181-1189.
- [50] ZHANG X Y, WEI W K, YIN X R, *et al.* Migration and rearrangement of Fe-Zn species in the preparation of Fe-Zn bimetallic catalysts and their effects on the hydrodesulfurization reactivity[J]. Energy Fuels, 2021, 35(20): 16768-16777.
- [51] KUSTOV L M, FINASHINA E D, SHUVALOVA E V, *et al.* Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination[J]. Environment International, 2011, 37(6): 1044-1052.
- [52] WENG X L (翁秀兰), HUANG L L (黄兰兰), ZHONG Y H (钟燕华), *et al.* Preparation of CS-Fe and CS-Fe/Ni for the removal of cobalt ions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2013, 7(12): 4761-4765.
- [53] GONCALVES A A, ARAUJO A F, PIRES M J M, *et al.* Synthesis of chitosan-stabilised bimetallic nanoparticles containing Fe and Ni and the reductive degradation of nimesulide[J]. Eclética Química, 2018, 43(1): 10-25.
- [54] WENG X L, LIN S, ZHONG Y H, *et al.* Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd(II) from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 27-34.
- [55] ZENG C Y (曾春芽), SHAN H M (单慧媚), ZHAO C R (赵超然), *et al.* Preparation and mechanical properties of nano-sized Fe-GO/chitosan composites[J]. Chinese Journal of Composite Materials (复合材料学报), 2022, 39(4): 1739-1747.