·综述·

文章编号：1001-5493(2024)01-0061-11 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024010061

铁基材料除磷性能及影响因素研究进展*

杨旸[1,2], 侯成[1], 江心白[1], 杨浩[2], 牛浩[2], 丁新春[3]**

([1]南京理工大学环境与生物工程学院,南京 210094；[2]江苏源理环保产业发展有限公司,南京 210014；
[3]南京大学环境学院,南京 210023)

摘 要：本文总结了铁基材料去除水中磷酸盐的相关研究进展。基于铁基材料的物化性能，阐述了铁基材料与磷酸盐之间的反应机理，主要包括络合沉淀、吸附和配体交换等，并列举了铁基材料除磷的实际应用及其修饰和改性方法。分析了铁基材料对磷的去除效果和影响因素，最后展望了铁基材料在除磷研究方面的发展方向。

关键词：铁基材料，除磷，应用，改性，影响因素
中图分类号：X703.1 **文献标志码：**A

1 前 言

磷是生物体必不可少的元素，在工业上也是如电镀、新能源等工业生产的重要原辅料来源，在农业上则通过施用磷基有机和矿物肥料来刺激作物产量增长[1]。但是过量的磷进入水体，会引发水体富营养化，甚至是严重的饮用水安全事故。已有研究证明，磷是导致水体富营养化的主要限制性因子[2]。水体富营养化已成为世界性的环境问题，它会影响天然水体的功能，甚至严重破坏水生生态系统，主要体现在刺激藻类生长，如溶解氧缺乏、产生异常气味、光合作用受限等，进一步出现有害藻华，最严重时会使水体退化[3]。《地表水环境质量标准GB3838-2002》规定了总磷的标准限值，其中要求一类水的磷排放量≤0.02 mg/L，二类水标准为≤0.1 mg/L，三类水不得超过0.2 mg/L[4]。目前，我国水污染防治工作取得了显著成效，水环境质量明显改善，然而总磷污染改善成效仍然脆弱，已成为制约各地河湖水环境质量改善的主要污染定类因子。因此，开展磷污染治理技术研究意义重大。

目前，国内外污水除磷技术主要有物理法、化学法和生物法等。物理法主要有混凝沉淀法、结晶法，普遍应用于工业和污水处理厂中除磷工艺流程；化学法包括离子交换吸附法、电渗析、反渗透等技术，主要适合处理无机态含磷废水[5]；生物法如A/O、A^2/O、UCT工艺，主要适合处理低浓度及有机态含磷废水。其中，吸附法不仅可以去除废水中的磷，还可以回收吸附剂，实现磷的循环利用，具有容量大、成本低等优点。在众多吸附材料中，铁基材料由于具有优异的吸附性和还原性、储量丰富、易于生产等特点脱颖而出，常用于重金属离子[6]、无机化合物[7]、有机卤代物[8]等污染物的去除。铁基材料除磷能力较强，且具有绿色环保、易磁分离的优点，目前已被广泛开发并应用于水质的净化[9]。

本文介绍了铁基材料在磷去除方面的研究

* 收稿日期：2023-10-29
项目基金：国家自然科学青年基金 (基金号 52200099).
作者简介：杨旸 (1982~),工程师,主要从事于废水污染治理.
**通信联系人：Email:wugao876@126.com
引用本文：杨旸, 侯成, 江心白, 等. 铁基材料除磷性能及影响因素研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(1):61-71.
Citation: YANG Yang, HOU Cheng, JIANG Xin-bai, *et al*. Progress on Phosphorus Removal by Fe-based Materials: Performance and Influencing Factors[J].Ion Exchange and Adsorption,2024,40(1):61-71.

进展，分析了其除磷的作用原理和机制，探究了影响磷去除的主要因素和条件，最后对铁基材料在磷去除研究方面的发展方向进行了展望。

2 铁基材料除磷效果及其改进策略

2.1 铁盐材料

铁盐是常见的除磷剂之一，其中铁离子和亚铁离子类型均有涉及。郑等[10]以硫酸铁为化学除磷药剂用于膜分离法化学除磷，在基于微滤膜的膜分离法中具有良好的应用前景。任等[11]将氯化铁与一种接枝型阳离子淀粉改性絮凝剂联用，该组合工艺明显提高了总磷去除率，同时还降低了氯化铁用量，进一步改善了絮体性质。杜等[12]和Zhang等[13]分别通过研究表明，铁离子与亚铁离子分别能和磷酸根反应生成难溶物质，从而沉淀去除磷。张等[14]认为通过强烈的水解过程，同时发生聚合反应生成含铁多核羟基络合物，使胶体凝聚并将磷从水中分离，沉淀去除。具体反应机理如式 (1) ~ (3) 所示：

$$Fe^{3+}+PO_4^{3-}\rightarrow FePO_4\downarrow \quad (1)$$

$$3Fe^{2+}+2PO_4^{3-}\rightarrow Fe_3(PO_4)_2\downarrow \quad (2)$$

$$4Fe^{3+}+9H_2O+PO_4^{3-}\rightarrow Fe_4(OH)_9PO_4+9H^+ \quad (3)$$

2.2 零价铁

随着吸附技术的快速发展，零价铁 (ZVI) 的除磷能力已得到许多研究[15]。图1列举了零价铁除磷的几种方式，其中磷酸根与材料中带正电的铁产生静电吸附，零价铁在水中产生的羟基络合物也能使磷酸盐沉淀去除。若零价铁材料本身带有羟基，离子交换也是潜在的除磷过程。Sleiman等[16]研究了零价铁及其氧化物对水中磷酸盐的去除，最高的磷去除能力可达到35 mg P/g Fe，此后零价铁的表面被氧化膜覆盖，会阻碍零价铁表面的氧化，且磷酸盐去除效果高度依赖于氯化物的离子强度。Luo等[17]报道零价铁与氧化剂的简单耦合显著提高了磷的反应速率和去除性能，次氯酸盐的使用可以破坏钝化层的形成，如式 (4)~(5) 所示：

$$Fe+ClO^-+2H^+=Fe^{2+}+Cl^-+2H_2O \quad (4)$$

$$2Fe^{2+}+ClO^-+2H^+=2Fe^{3+}+Cl^-+H_2O \quad (5)$$

纳米级零价铁 (nZVI)具有体积小、比表面积高的特点，具有大量与污染物发生潜在反应的活性位点[18]。其纳米尺寸有助于确保颗粒保持悬浮状态，这使其成为废水处理中去除污染物的有效材料[19]。Wen等[20]选取累托石作为载体成功合成nZVI/REC纳米复合材料，通过静电吸引、吸附和共沉淀等多种机制，表现出了对磷酸盐显著的吸附性能，最大吸附量可达97.24 mg/g。为了提高材料在水中的分散效率，一系列对ZVI的改性方法得到了展开研究。

为了解决nZVI的快速聚集、生物毒性强、成本高、制备工艺复杂等固有缺点，Zhao等[21]制备了具有较低健康风险、更低成本和更简单制造方法的微尺度零价铁 (mZVI)，阐述了微米级零价铁去除磷酸盐的基本过程，这是一种很有前途的磷酸盐处理材料，特别是对于含有高浓度磷酸盐的废水。

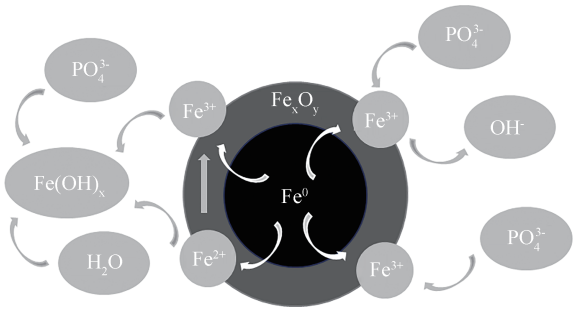

图1 零价铁材料除磷机理图.

Figure 1 Mechanism of phosphorus removal in ZVI materials.

Zhang等[22]用$CaCl_2$对ZVI复合材料进行改性，在材料上原位形成Ca $(OH)_2$壳层后，磷酸盐随着壳层的溶解开始析出游离钙离子，随后Fe/C微电解产生铁离子析出，延长了复合材料的寿命，同时保持了其除磷能力。练等[23]将硫化零价铁负载在具有较大比表面积和良好吸附性能的杭锦土上，加速了吸附过程，显著提高了磷酸盐的去除速率，是提高纳米零价铁分散性、稳定性及反应活性的有效方法。范等[24]选用膨胀珍珠岩负载纳米零价铁用于水中除磷，其层状结构阻止了nZVI相互之间的吸引，使得nZVI更为分散，增大了材料的比表面积，因此可以更大程度地暴露吸附位点。

2.3 铁氧化物

金属氧化物吸附磷已被证明是从水溶液中去除磷的有效方法，其中Fe_3O_4是废水处理中使用最广泛的经典纳米颗粒[25]。贺等[26]研究了用

Fe_3O_4絮凝沉淀法从钨冶炼废水中去除磷，磷去除率最高可以达到99.2%，除磷后溶液中磷浓度降至0.43 mg/L，达到工业废水排放标准。

白等[27]通过加入过氧化钙 (CaO_2) 在Fe_3O_4中的方式在材料中掺杂钙元素，使其具有高吸附亲和力的反应位点，可以更直接地与溶液中的磷酸盐接触，提高金属氧化物对磷酸盐的吸附能力。Lin 等[28]开发了一种合适的形态控制方法，制备了具有分层核壳结构的磁性Fe_3O_4@MgAl-LDH@La $(OH)_3$复合材料，研究发现该材料实现吸附平衡仅需30 min，大幅提高了除磷效率。为了弥补了Fe_3O_4材料在碱性条件下磷酸盐去除率低的缺陷，Li 等[29]采用无模板法制备了新型的MgO包覆磁性Fe_3O_4@SiO_2纳米材料，在高pH范围内表现出较好的去除效果，去除率始终高于88.5%，具有良好的可重复使用性，经过3次循环后去除率为89.0%。崔等[30]采用共沉淀法制备Fe_3O_4磁性纳米球，并采用溶胶-凝胶法制备Fe_3O_4@SiO_2纳米复合粒子，与聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺 (PAM) 联合除磷，用量很少便可达到高效除磷的目的，PAM用量为0.4 mg/L时对磷的去除率最高达到93.20%；在PAC用量为3 mg/L条件下对磷的去除率最高达到97.50%。

2.4 铁基金属有机框架材料

铁基金属有机框架 (MOF) 材料由于其独特结构，高比表面积，孔隙结构均匀、可控、多样，丰富的羧基，不饱和或饱和金属位点对阴离子具有很强的亲和力等特点，广泛应用于吸附领域[31]。

Xie 等[32]合成了MIL-101 (Fe) 并将其用于水中和实际富营养化水样中的磷酸盐吸附，结果表明可以作为一种有效的选择性吸附剂去除富营养化水体中的磷酸盐，同时可以很容易地再生和再利用于磷酸盐吸附。Liu 等[33]通过溶剂热法成功合成了NH_2-MIL-101 (Fe)，在框架中引入胺基和部分带正电的金属位，通过静电相互作用增强了对磷酸盐的去除；材料具有热稳定性和化学稳定性，具有快速的吸附性能和94.34 mg/g的吸附量；在广泛pH范围内，对磷酸盐保持较高的吸附能力。Li 等[34]将制备好的空心Fe_3O_4作为模板，在Fe_3O_4表面均匀涂覆NH_2-MIL-101 (Fe)，成功地合成了空心多孔磁性Fe_3O_4@NH_2-MIL-101 (Fe) 材料，与其他吸附剂相比，其独特的中空结构、表面功能化和良好的磁性能，具有良好的回收率和较高的吸附活性。表1列举了各种典型铁基MOF材料的除磷效果。

表1 不同铁基MOF材料除磷性能及再生方法

Table 1 Phosphorus removal performance and regeneration method of Fe-based materials

材料	修饰方法	吸附机理	吸附量 (mg/g)	再生方法	来源
NH_2-MIL-101 (Fe)	氨基	静电吸引	94	1% NaCl	[33]
MIL-100 (Fe)	-	-	94	-	[35]
MIL-101 (Fe)	-	静电吸引	108	1% NaCl	[32]
NH_2-MIL-101 (Fe)	氨基	静电吸引	124	1% NaCl	[32]
Fe-IRMOF-3-10	双金属中心和双配体	离子交换	177	0.01M NaOH	[36]
GO/MIL-101 (Fe)	氧化石墨烯	静电吸引、分子间力	205	-	[37]
MIL-101 (Fe)	-	静电吸引	158	0.01M NaOH	[38]
MIL-101 (Fe)/SCB	甘蔗渣	静电吸引、离子交换	211	0.01M NaOH	[38]

3 铁基材料与磷酸盐作用除磷机理

铁基材料去除磷酸盐是一个复杂的过程，可以通过各种相互作用发生。最常见的包括静电吸引、离子交换、络合作用等。带负电荷的磷酸盐与带正电荷的金属离子或有机配体之间发生静电吸引，导致磷酸盐被铁基材料吸附；磷酸盐分子与有机配体竞争产生离子交换，从而实现对磷酸盐的吸附和分离；当磷酸盐的氧原子与金属离子配合形成金属磷酸盐配合物 (Metal-O-P) 时，就会发生络合；此外，还存在氢键等分子间作用力的相互作用。

3.1 静电吸引

静电吸引是铁基材料吸附磷酸根的关键[39]。根据路易斯酸碱理论，不饱和配位金属位点充当带正电的路易斯酸，捕获带负电的路易斯碱[40]。Wang 等[36]合成了Fe-IRMOF-3-10用于除磷，金属位点铁起着关键作用，确定静电引力

是主要的吸附机制之一。在偏中性环境下，铁基材料对磷吸附效率更高，因为在高pH条件下，增加的氢氧根离子与磷酸盐竞争吸附位点，减弱静电吸引力，降低吸附容量；反之，在中性条件下铁基材料表面暴露的金属活性位点和质子化有机配体的数量增加，使铁基材料与磷酸盐之间产生更强的静电吸引力，最终导致更高的吸附量[41]。因此，静电吸引的过程对pH的影响很敏感。Wang等[42]发现在pH=6时，其制备的铁基陶瓷吸附剂对磷的吸附量达到了峰值，而pH过高或者过低时都会导致明显的抑制吸附的现象。铁基材料与磷酸盐之间的静电吸引效果不仅限于金属离子，有机配体也能产生足够的静电吸引力来吸附磷酸盐[43]。例如，在铁基材料掺入氨基可以为静电吸引提供了额外的吸附位点[33]。此外，特定官能团的引入可以增强铁基材料与磷酸盐之间的静电吸引力，从而提高除磷效率[44]。

3.2 配体交换

当铁基材料吸附废水中的磷酸盐时，与磷酸盐具有相同价态的有机配体离子和各种能捕获磷酸盐的官能团参与了铁基材料内的离子交换，附着在铁基材料上的阴离子被释放到溶液中，以保持电中性环境[45]。铁基材料和磷酸盐之间的离子交换既可以发生在表面，也可以发生在材料内部[46]。多种基团可以参与与磷酸盐的配体交换，—OH在离子交换研究中占据大多数，此外还有—COOH、PTA等基团可从材料中脱离，为磷酸根在材料上的吸附创造更多位点，如图2所示。Zhang等[47]采用原位交联法制备了Fe-Mg-Zr层状双氢氧化物微球并应用于废水中的低浓度磷吸附，吸附后XPS分析发现金属羟基化合物的峰面积下降了22.28%，且与金属水合物和金属氧化物的峰面积的增加相对应(7.24%和15.04%)，金属羟基化合物的含量明显低于吸附前，因此当pH条件为中性时，磷酸盐吸附可能通过与这些官能团的配体交换和随后释放OH^-到溶液中。Liu等[33]制备了胺功能化的MIL-101，并观察到材料结构中碳与金属原子比从22.47下降到7.5，这表明磷酸盐被去除，牺牲了有机桥接配体中的羧基，末端羟基和BDC连接体中的羧基是用于捕获磷酸盐时与磷酸离子交换的部分。此外，溶液的pH值对离子交换效果产生影响。在碱性溶液中，磷酸盐主要以PO_4^{3-}形式存在于溶液中，它与OH^-竞争铁基材料上的活性位点，减少吸附；如果pH值过低，又会使H^+与磷酸盐结合而降低电性，亦会限制铁基材料对磷酸盐的吸附[48]。

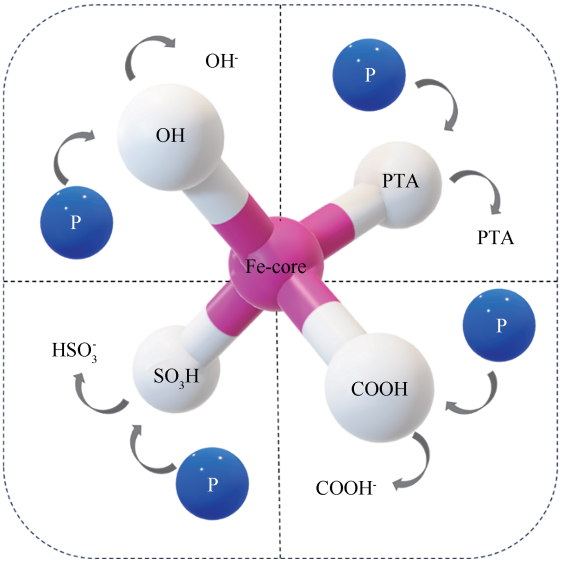

图2 参加配体交换的几种基团.

Figure 2 Groups involved in ligand exchange.

3.3 络合作用

目前关于铁基材料中的基团在除磷的研究中，大部分仅考虑了静电吸引和配体交换的作用，而忽略了Fe、O和P具有形成络合物的潜力[49]。通过给铁基材料引入高活性的金属位或官能团，如羧基和巯基，与磷酸盐进行配位络合，可以增加其去除能力[50]。铁基材料对磷酸盐的吸附通常是一个自发的过程，材料中的核心铁可以通过化学键吸引和配体交换与溶液中的磷酸盐形成稳定的键，最终形成吸附。络合作用主要取决于附着在金属离子上的活性基团，在铁基材料中引入羟基和羧基可以促进磷酸盐的配位络合，提高铁基材料的吸附能力。Li等[51]以2∶3用量的三价铁盐和对苯二甲酸为前驱体，水热合成了含有羧基的铁基金属框架材料，其中有机配体的羧酸盐与磷酸根发生配体交换，傅立叶变换红外光谱图显示Fe—O键偏移到较低频率，Fe与P之间的强配位形成Fe—O—P的内球形络合态。这一过程受溶液pH、金属活性位点性质以及铁基材料上的有机配体的影响，当pH升高时，与磷酸盐交换的配体更易

解离，磷酸盐更易与金属位形成配合物，而金属活性位暴露越多，有机配体活性越强，越容易与磷酸盐形成配合物[52]。

3.4　其它作用

铁基材料吸附磷的机理还包括氢键等分子间作用力，它们在提高磷吸附能力方面也起到了一定作用。图3展示了几种可以用于赋予铁基材料氢键能力的官能团。羟基是研究最广泛的官能团之一，用于赋予铁基材料氢键能力，其他赋予氢键能力的基团包括—NH_2、—SO_3H等。氢键常见于含有特殊官能团的铁基材料，铁基材料可以通过功能化或使用特定配体获得氢键性质，从而提高除磷性能[53]。由于组成原子的氢键能力不同，不同类型的功能化可以导致不同范围的氢键强度[54]。Ai等[55]将硫掺杂入纳米零价铁复合生物炭材料，研究了对磷的吸附机理，高分辨率XPS的O1s谱显示在磷吸附后存在Fe—OH/Fe—OP/P═O (530.7 eV) 和P—OH/H_2O (531.9 eV)，对比吸附前C—O (531.1 eV)和C═O/H_2O (533 eV)，由于磷的吸附，发生了化学键反应，产生了氢键，从而影响了O1s振动峰的位置。由于氮、氧、硫具有很强的电负性，磷元素会与其中的氢形成氢键，实现磷的吸附。然而，目前关于铁基材料官能团或金属离子对氢键强度的影响，以及氢键强度如何影响铁基材料去除废水中磷的研究还不够。

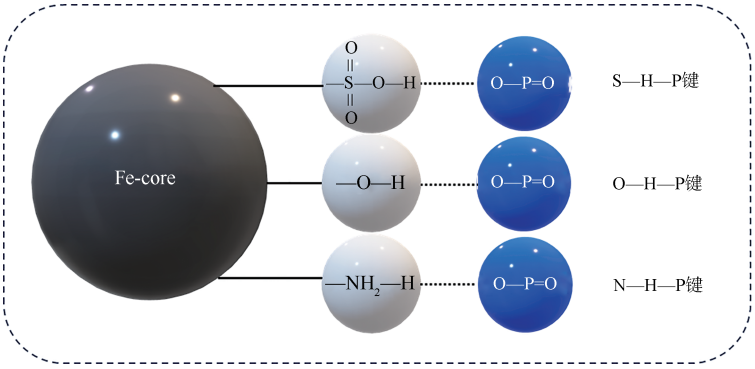

图3　铁基材料中几种氢键与磷酸盐的作用.

Figure 3　Hydrogen bonding with phosphates in Fe-based materials.

4　影响因素

4.1　初始浓度

磷酸盐的初始浓度影响吸附过程，在低浓度区间内，随着浓度的增加，吸附量也随之上升；在较高浓度下，吸附量和吸附速率均有下降[56]。这是由于大量的磷酸根无法全部匹配有限的铁基材料用量和不足的吸附位点数量[57]。

4.2　温度

一般研究表明，铁基材料对磷酸盐的吸附过程在较高的温度下速率更快，吸附量也更高，这可能是源于磷酸盐在高温下到铁基材料表面的迁移速率提高[52]。此外，较高的温度使更多的磷酸盐离子能够与铁基材料表面的活性位点相互作用，这与铁基材料表面的活性和位点数量密切相关[58]。但是，温度升高也会加速共存离子对铁基材料活性位点的迁移和攻击，因而导致竞争效应更加明显和强烈，会抑制磷酸盐的吸附并加速了磷酸盐和共存离子 (如碳酸根离子) 对铁基材料结构的破坏[51]。这些共存离子作为路易斯碱，可能会减少铁基材料的可使用次数。因此，温度因素在后续研究中应该综合共存离子等条件考虑[49]。

4.3　酸碱性

pH值的影响是双重的，要从铁基材料的适配酸碱性和磷酸盐在不同pH值下的存在形式及其带电性两个方面考虑其影响[59]。

磷酸盐在水中的存在形态受pH值的影响 (图4)。在强酸性的溶液中，占主导地位的是H_3PO_4，此时由于不带电荷，很难通过铁基材料吸附的方式去除。pH在3~7的范围内，磷酸盐主要以$H_2PO_4^-$的形态存在，此时铁基材料通过静电引力吸附$H_2PO_4^-$，从而有效捕获磷酸盐。当7＜pH＜9时，占比更多的形态为HPO_4^{2-}，所带负电荷增多，占据了更多吸附位点，静电吸引力减弱，但仍能保持其对磷酸盐的吸附能力，

这主要是由于除静电吸引外的配体络合作用。当pH＞9时，占据的吸附位点进一步增加，同时溶液中OH^-浓度增加，OH^-与HPO_4^{2-}和PO_4^{3-}争夺铁基材料吸附位点，产生竞争吸附效应，总吸附容量大量减少[60]。

pH值会影响铁基材料中表面官能团的电荷和有机配体的解离，不同的铁基材料具有不同的零电荷点，这决定了不同pH值下铁基材料的表面电荷性质不同[61]。具有较高零电荷点的铁基材料对磷酸根具有较强的静电吸引力，在较低的pH条件下，铁基材料表面的羟基和氨基等官能团发生质子化带正电荷，有利于吸附带负电荷的磷酸根离子[62]。

Soliemanzadeh等[63]将合成的绿色纳米零价铁混合天然膨润土用于除磷时，发现在溶液pH值为2~5的条件下吸附能力相对恒定，而当溶液pH值接近碱性条件时静电引力减小，导致吸附效率急剧下降。而铁基MOF材料往往能够显示出优异的pH稳定性，例如Li等[64]在MIL-101(Fe)中掺杂La和氨基，材料拥有2~10的高效吸收磷酸盐pH范围，且在此区间内吸附量几乎保持不变。这可能是由于MOF材料与磷酸盐之间除了静电吸引作用，还存在配体交换作用导致的，以及MOF的金属原子在吸附剂中与磷酸中氧原子具有较强的结合亲和力。

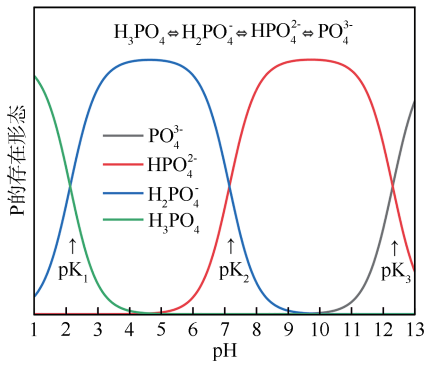

图4 不同pH下磷酸盐存在形式.

Figure 4 Present forms of phosphorus in different pH.

4.4 共存物质

工业含磷废水中普遍伴随着金属阳离子和无机阴离子，若是生活污水或者地表水体还会存在其它有机质和微生物，这些共存物质会对铁基材料吸附磷酸盐产生不同的影响。钙离子、镁离子等阳离子可以诱导磷酸盐的表面沉淀，增强铁基材料对磷酸根的吸附。吸附机制涉及带负电荷的球内配合物的形成，溶液中的阳离子被吸附[65]。此外，阳离子的表面相作为磷酸盐沉淀的另一个位点。磷酸盐与金属阳离子之间的静电相互作用也促进了吸附过程，提高了铁基材料对磷酸盐的选择性[66]。一般而言，阴离子对磷酸盐在铁基材料上吸附均有一定的抑制作用，其中高价态的阴离子抑制作用显著于低价态的阴离子。SO_4^{2-}由于其强大的竞争吸附性质，强烈干扰了磷酸根在铁基材料上的吸附[67]。CO_3^{2-}和HCO_3^-离子水解，释放OH^-，提高溶液的pH值，抑制铁基材料对磷酸根的吸附；CO_3^{2-}和HCO_3^-离子作为路易斯碱，引起配体交换，与磷酸根产生竞争吸附。Cl^-和NO_3^-在静电引力的影响下在铁基材料表面形成外球配合物，而磷酸根则形成与铁基材料活性位点紧密结合的内球配合物，对铁基材料表面吸附磷酸根的抑制作用较弱，可能还有促进作用[68]。如Sleiman等[16]在零价铁从水溶液中去除磷酸盐的研究中发现，氯离子通过诱导腐蚀破坏氧化钝化膜，干扰ZVI表面连续氧化膜的形成，因此ZVI继续溶解，氧化铁从ZVI表面排出到体溶液中，然后铁可以在溶液中沉淀，从而在ZVI表面连续产生氧化铁，增强了磷酸盐的去除；此外，在10~100 mg/L硝酸盐的存在对磷酸盐的吸附没有显著影响。Hu等[69]用s-Fe^0作为SBR反应器的载体填料去除实际生活废水中的磷，认为异化铁还原细菌(DIRB)胞外膜具有还原酶，可以在厌氧条件下与s-Fe^0钝化层相互作用，还原溶解材料表面的钝化层，使钝化后的材料重新活化，提高钝了材料去除污染物的效率。

5 总结与展望

铁基材料对水体中磷的去除是通过物理和化学吸附等机制实现的。研究表明，铁基材料在去除废水中磷污染方面具有很大的潜力，是一种绿色高效的除磷材料，但目前还存在一些问题：

(1) 铁作为重金属元素，与磷酸盐在反应过程中产物的毒理性研究较少，实际应用中材料功能结构是否稳定、对生物健康和生态环境是否有影响、是否仍存在二次污染风险尚不明确。

(2) 大多数研究还处于实验室阶段，实际废水、地下水等水环境更加复杂，而铁基材料对实际环境的磷去除过程中是否具有良好的选择性和环境影响因素缺乏深入探究与探讨。

(3) 目前一些铁基材料的制备方法还较为困难，制备过程比较复杂，制备成本较高，从实用性方面看，大规模应用面临诸多影响与限制。

所以，在未来的研究中，应广泛拓展铁基材料的应用范围，在制备和模拟实验中应充分考虑磷污染环境的实际情况，并积极开展现场深入研究，逐步建立铁基材料除磷在实际环境中的评价体系。

参考文献

1 ROSEMARIN A, MACURA B, CAROLUS J, BARQUET K, EK F, JäRNBERG L, LORICK D, JOHANNESDOTTIR S, PEDERSEN S M, KOSKIAHO J, HADDAWAY N R, OKRUSZKO T. Circular nutrient solutions for agriculture and wastewater-a review of technologies and practices [J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, **2020**, 45: 78-91.

2 LIU H, LIU Q, ZHAO J, ZHANG X, DING L, LIU Y, FU G. Spatiotemporal variation of phosphorus use efficiency across 70 lakes in China: implications for lake eutrophication management [J]. *Ecological Indicators*, **2022**, 142: 109293.

3 ZHANG Q, SANG Z, LI Q, GONG J, PENG X, LI L, ZHANG Z, ZHANG B, LI S, YANG X. Facile fabrication of La/Ca bimetal-organic frameworks for economical and efficient remove phosphorus from water [J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2022**, 356: 119024.

4 中国环境科学研究院. 地表水环境质量标准 [Z]. 国家环境保护总局;国家质量监督检验检疫总局. **2002**

5 游俊仁, 林木兰, 汪惠阳. 高浓度含磷废水处理方法综述 [J]. 化学工程与装备, **2010**, (8): 143-146.

6 POPOVIĆ N, PRŽULJ D, MLADENOVIĆ M, PRODANOVIĆ O, ECE S, ILIĆ ĐURĐIĆ K, OSTAFE R, FISCHER R, PRODANOVIĆ R. Immobilization of yeast cell walls with surface displayed laccase from streptomyces cyaneus within dopamine-alginate beads for dye decolorization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 181: 1072-1080.

7 WANG B, WAN Y, ZHENG Y, LEE X, LIU T, YU Z, HUANG J, OK Y S, CHEN J, GAO B. Alginate-based composites for environmental applications: a critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2019**, 49(4): 318-356.

8 ZHAI R, CHEN X, JIN M, HU J. Synthesis of a polydopamaine nanoparticle/bacterial cellulose composite for use as a biocompatible matrix for laccase immobilization [J]. *Cellulose*, **2019**, 26(15): 8337-8349.

9 邢亚欣, 左志强, 张琦, 唐颖栋, 杨浩铭, 包晗, 刘春, 刘艳臣. 铁基材料在城市水处理中的应用 [J]. 给水排水, **2023**, 59(5): 178-186.

10 郑雯佳, 孙继成, 王巧英, 张杰, 吴志超. 基于膜分离的铁盐除磷效果影响因素 [J]. 净水技术, **2023**, 42(4): 86-94+136.

11 任杰, 高博强, 唐宇农, 李爱民, 杨琥. $FeCl_3$与接枝型淀粉改性絮凝剂联用“化学沉淀-絮凝”工艺除磷去浊性能 [J]. 环境化学, **2020**, 39(11): 2988-2998.

12 杜以村, 丛文洁, 齐升东, 王德举. 絮凝沉淀法处理磷酸盐废水的研究 [J]. 能源化工, **2020**, 41(5): 39-43.

13 ZHANG M, ZHENG K, JIN J, YU X, QIU L, DING S, LU H, CAI J, ZHENG P. Effects of Fe(II)/P ratio and pH on phosphorus removal by ferrous salt and approach to mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, **2013**, 118: 801-805.

14 张琦, 王亚娥, 李杰. 铁在脱氮除磷中的应用研究进展 [J]. 石油化工应用, **2022**, 41(8): 1-8+19.

15 KONADU-AMOAH B, HU R, NDE-TCHOUPE A I, GWENZI W, NOUBACTEP C. Metallic iron (Fe-0)-based materials for aqueous phosphate removal: a critical review [J]. *Journal of Environmental Management*, **2022**, 315: 115.

16 SLEIMAN N, DELUCHAT V, WAZNE M, MALLET M, COURTIN-NOMADE A, KAZPARD V, BAUDU M. Phosphate removal from aqueous solutions using zero valent iron (ZVI): influence of solution composition and ZVI aging [J]. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, 514: 1-10.

17 LUO X, GUO X, XIA X, ZHANG X, MA N, LENG S, ULLAH S, AYALEW Z M. Rapid and long-effective

removal of phosphate from iron in combination with hypochlorite (ZVI/NaClO) [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 382:122835.

18 NAGOYA S, NAKAMICHI S, KAWASE Y. Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by zero-valent iron: a novel kinetic model for electrostatic adsorption, surface complexation and precipitation of phosphate under oxic conditions [J]. *Separation and Purification Technology*, **2019**, 218: 120-129.

19 LANET P, DELUCHAT V, BAUDU M. Relevant design parameters for a reactor used in P removal with ZVI-based materials [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2021**, 104: 8-21.

20 WEN Z, LU J, ZHANG Y, LIAO X, CHENG G, CHEN R. Enhanced phosphate removal from water by using nanoscale zerovalent iron/rectorite nanocomposite (nZVI/REC): mediation role of nitrate [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 307: 122803.

21 ZHAO Y, LI Q, SHI Q, XI B, ZHANG X, JIAN Z, ZHOU G, MENG X, MAO X, KANG D, GONG B. Mechanisms of phosphate removal by micron-scale zero-valent iron [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 319: 123706.

22 ZHANG Q, LI J, CHEN D, XIAO W, ZHAO S, YE X, LI H. *In situ* formation of $Ca(OH)_2$ coating shell to extend the longevity of zero-valent iron biochar composite derived from Fe-rich sludge for aqueous phosphorus removal [J]. *Science of The Total Environment*, **2023**, 854: 158794.

23 练依宁, 吴红斌, 蔡金水, 龚斌, 康得军, 简志强, 龚亚萍, 吕茫芒. 杭锦土负载硫化零价铁的研制及除磷性能 [J]. 环境工程技术学报, **2022**, 12(1): 127-136.

24 范晨, 孟家琪, 郭波. 膨胀珍珠岩负载纳米零价铁高效除磷的研究 [J]. 现代化工, **2023**, 43(2): 117-122+127.

25 MOHARAMI S, JALALI M. Effect of TiO_2, Al_2O_3, and Fe_3O_4 nanoparticles on phosphorus removal from aqueous solution [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **2014**, 33(4): 1209-1219.

26 贺山明, 罗碧云, 徐国钻, 黄超, 刘德刚, 梁勇. 用Fe_3O_4从钨冶炼废水中去除磷的试验研究 [J]. 湿法冶金, **2020**, 39(6): 543-545.

27 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善. 钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 [J]. 环境科学, **2019**, 40(9): 4098-4104.

28 LIN Z, CHEN J. Magnetic Fe_3O_4@MgAl-LDH@$La(OH)_3$ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release [J]. *Chemosphere*, **2021**, 264:128551.

29 LI S, ZHANG Y, QIAO S, ZHOU J. MgO coated magnetic Fe_3O_4@SiO_2 nanoparticles with fast and efficient phosphorus removal performance and excellent pH stability [J]. *Chemosphere*, **2022**, 307:135972.

30 崔琪瑶, 孙宏浩. Fe_3O_4@SiO_2与PAC、PAM联合去除污水中磷的研究 [J]. 化工新型材料, **2018**, 46(11): 274-277.

31 JIANG H, ZHONG Y, TIAN K, PANG H, HAO Y. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol a over N,S-doped carbon quantum dot-modified MIL-101 (Fe) heterostructure composites under visible light irradiation by persulfate [J]. *Applied Surface Science*, **2022**, 577:151902.

32 XIE Q, LI Y, LV Z, ZHOU H, YANG X, CHEN J, GUO H. Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101 [J]. *Scientific Reports*, **2017**, 7: 3316.

33 LIU R, CHI L, WANG X, WANG Y, SUI Y, XIE T, ARANDIYAN H. Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution *via* trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 357: 159-168.

34 LI Y, XIE Q, HU Q, LI C, HUANG Z, YANG X, GUO H. Surface modification of hollow magnetic Fe_3O_4@NH_2-MIL-101 (Fe) derived from metal-organic frameworks for enhanced selective removal of phosphates from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, **2016**, 6: 30651.

35 NEHRA M, DILBAGHI N, SINGHAL N K, HASSAN A A, KIM K-H, KUMAR S. Metal organic frameworks MIL-100 (Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management [J]. *Environmental Research*, **2019**, 169: 229-236.

36 WANG J, XIA Y. Fe-substituted isoreticular metal-organic framework for efficient and rapid removal of phosphate [J]. *ACS Applied Nano Materials*, **2019**, 2(10): 6492-6502.

37 WU Y, LIU Z, BAKHTARI M F, LUO J. Preparation of GO/MIL-101 (Fe, Cu) composite and its adsorption

mechanisms for phosphate in aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, 28(37): 51404-51404.

38 ZHOU R-Y, YU J-X, CHI R-A. Selective removal of phosphate from aqueous solution by MIL-101 (Fe)/bagasse composite prepared through bagasse size control [J]. *Environmental Research*, **2020**, 188: 109817.

39 孙绪兵, 高天, 由耀辉. 单宁酸铁和单宁酸亚铁对磷的吸附特性 [J]. 皮革科学与工程, **2020**, 30 (5): 9-15+32.

40 WANG C, LI W, ZHAO X, CHEN Z, LI Y, WANG G, DOU X. Phosphate adsorption on amorphous aluminum hydroxide-yielded transition aluminas: insights on fundamental chemistry and making engineering adsorbents [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, 53: 103677.

41 RANI L, KAUSHAL J, SRIVASTAV A L, MAHAJAN P. A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2020**, 27(36): 44771-44796.

42 WANG D, CHEN N, YU Y, HU W, FENG C. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016**, 464: 277-284.

43 罗紫芬. 金属有机骨架材料在水处理中的应用研究进展 [J]. 中国资源综合利用, **2022**, 40(10): 93-95.

44 ZHANG P, HE M, HUO S, LI F, LI K. Recent progress in metal-based composites toward adsorptive removal of phosphate: mechanisms, behaviors, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 446: 137081.

45 YANG Y, LI T, ZHENG Z, GE F, XU Y. Controlled mechanism and removal performance of phosphorus in black and odorous water bodies by Fe-based layered double hydroxides [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(5): 110323.

46 ZHU W, WANG R, TANG Q, ZHANG Z, YIN Z, YANG Z, YANG W. Renewable adsorbents for selective phosphorus removal: $Co(OH)_2$-derived ZIF-67 on anion exchange resin [J]. *Langmuir*, **2023**, 39(25): 8760-8768.

47 ZHANG Y, QIN J, WANG X, CHEN Z, ZHENG X, CHEN Y. Advanced treatment of phosphorus-containing tail water by Fe-Mg-Zr layered double hydroxide beads: performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, **2021**, 296: 113203.

48 陈鹏, 李俊峰, 王健康, 曲文颖, 谷天天, 陈翠忠. 三种金属阳极电絮凝法除磷效果对比实验研究 [J]. 水处理技术, **2022**, 48(8): 44-47+53.

49 GUO K, SONG Z, TANG C. Remediation of PO_4^{3-} in water using biodegradable materials embedded with lanthanum oxide nanoparticles [J]. *Water*, **2022**, 14(10): 1656.

50 CAI H, BAO H, ZHANG X, LEI L, XIAO C. Highly efficient sorption of selenate and selenite onto a cationic layered single hydroxide *via* anion exchange and inner-sphere complexation [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 420: 129726.

51 LI S, LIU M, YIN C, CHEN J, YANG X, WANG S. Tuning the structure flexibility of metal-organic frameworks *via* adjusting precursor anionic species for selective removal of phosphorus [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, **2020**, 143: 322-331.

52 KORKMAZ M, OZMETIN E, SUZEN Y, CALGAN E, OZMETIN C. A new adsorbent (aluminum modified talc) for phosphate removal from alkaline solutions and optimization of data by central composite design [J]. *Desalination and Water Treatment*, **2022**, 245: 178-190.

53 丁子卯, 刘子森, 邹羿菱云, 王柔, 吴振斌, 张义. 改性吸附材料选择性吸附除磷研究进展 [J]. 净水技术, **2022**, 41(6): 7-14+110.

54 LU W, YUAN D, SCULLEY J, ZHAO D, KRISHNA R, ZHOU H-C. Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO_2 adsorption at low pressure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133(45): 18126-18129.

55 AI D, WEI T, MENG Y, CHEN X, WANG B. Ball milling sulfur-doped nano zero-valent iron@biochar composite for the efficient removal of phosphorus from water: performance and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, **2022**, 357: 127316.

56 商丹红, 包敏. 铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究 [J]. 环境工程学报, **2014**, 8(5): 1982-1986.

57 YAN C, JIN J, WANG J, ZHANG F, TIAN Y, LIU C, ZHANG F, CAO L, ZHOU Y, HAN Q. Metal-organic frameworks (MOFs) for the efficient removal of contaminants from water: underlying mechanisms, recent

advances, challenges, and future prospects [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2022**, 468: 214595.

58 崔小梅, 李白雪, 韩钰荧, 黄亚奇, 韩超, 刘鉴仪, 张伟. 磁性铁基复合氧化物对水中磷吸附效能、机制的研究 [J]. 鲁东大学学报 (自然科学版), **2022**, 38(2): 179-186.

59 KUMAR I A, MEZNI A, PERIYASAMY S, VISWANATHAN N. Development of cerium-trimesic acid complexed 2D frameworks for effective nitrate and phosphate remediation [J]. *Journal of Molecular Structure*, **2022**, 1250(3): 131873.

60 LIU Y, ZHONG D, XU Y, CHANG H, DONG L, HAN Z, LI J, ZHONG N. Adsorption of phosphate in water by La/Al bimetallic-organic frameworks-chitosan composite with wide adaptable pH range [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(5): 110309.

61 ZHONG X, LIANG W, WANG H, XUE C, HU B. Aluminum-based metal-organic frameworks (CAU-1) highly efficient UO_2^{2+} and TcO_4^- ions immobilization from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 407: 124729.

62 LONG F, GONG J-L, ZENG G-M, CHEN L, WANG X-Y, DENG J-H, NIU Q-Y, ZHANG H-Y, ZHANG X-R. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171(2): 448-455.

63 SOLIEMANZADEH A, FEKRI M. Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2017**, 25(7): 924-930.

64 LI S, ZHANG Y, QIAO S, ZHOU J. Green water-etching synthesized La-MIL-101 (Fe)-NH_2@SiO_2 yolk-shell nanocomposites with superior pH stability for efficient and selective phosphorus recovery [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, 53: 103821.

65 AWUAL M R, SHENASHEN M A, JYO A, SHIWAKU H, YAITA T. Preparing of novel fibrous ligand exchange adsorbent for rapid column-mode trace phosphate removal from water [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**, 20(5): 2840-2847.

66 KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: batch and column studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 317: 1059-1068.

67 ZHAN Y, QIU B, LIN J. Effect of common ions aging treatment on adsorption of phosphate onto and control of phosphorus release from sediment by lanthanum-modified bentonite [J]. *Journal of Environmental Management*, **2023**, 341: 118109.

68 WANG Y, ZHAO W, QI Z, ZHANG L, ZHANG Y, HUANG H, PENG Y. Designing ZIF-8/hydroxylated MWCNT nanocomposites for phosphate adsorption from water: capability and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 394: 124992.

69 HU K, LI W, MU H, REN S, ZHU H, ZENG K, WANG B, LIANG J, ZHANG Q, YANG L, ZHAO W, XIAO J. *In-situ* anaerobic treatment removes the passivation layer of sponge iron to restore the nitrogen and phosphorus removal performance of SBR [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, **2023**, 174: 79-94.

Review

Progress on Phosphorus Removal by Fe-Based Materials: Performance and Influencing Factors

YANG Yang[1,2], HOU Cheng[1], JIANG Xin-bai[1], YANG Hao[2], NIU Hao[2], DING Xin-chun[3*]

([1]*School of Environmental & Biological Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*; [2]*Jiangsu Yuanli Environmental Protection Industry Development Co., LTD, Nanjing 210014, China*; [3]*School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

Abstract The article reviewed the progress on removal of phosphate salts from water by Fe-based materials. Based on the physical and chemical properties of Fe-based materials, the underlying mechanism for the complexation of Fe-based materials with phosphate salts was elucidated, including complex precipitation,

adsorption and ligand exchange. The application, modification and optimization methods for phosphorus removal by Fe-based materials were outlined. The removal effect of Fe-based materials on phosphorus and the influencing factors were thorough discussed. Finally, the development direction of iron-based materials for phosphorus removal is prospected.

Keywords Fe-based materials, Phosphorus removal, Application, Modification, Influencing factors

* **Corresponding author:** DING Xin-chun, Email:wugao876@126.com