

引用本文: 牛浩, 张艳红, 陈庭跃, 刘广兵. 零价铁技术治理抗生素废水的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(4): 308-316.

Citation: NIU Hao, ZHANG Yan-hong, CHEN Ting-yue, LIU Guang-bing. Advances in the Treatment of Antibiotic Wastewater by Zero-Valent Iron Technology [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(4): 308-316.

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2025)04-0308-09

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025010058

## 零价铁技术治理抗生素废水的研究进展\*

牛浩<sup>1,2</sup>, 张艳红<sup>1\*\*</sup>, 陈庭跃<sup>1,3</sup>, 刘广兵<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 南京 210036; <sup>2</sup>南京中洲环保科技有限公司, 南京 211106; <sup>3</sup>河海大学环境学院, 南京 210098)

**摘要:** 文章综述了零价铁 (ZVI) 技术在抗生素废水处理方面的最新研究进展。随着抗生素的大量生产和使用, 其安全治理逐渐受到广泛关注。传统污水处理工艺效果有限, 尾水仍具有毒性。ZVI 技术成本低、反应活性高, 具有较好的应用前景, 但 ZVI 在实际应用中易钝化、团聚, 限制了其应用。为增强 ZVI 技术对抗生素废水的处理效果, 已有研究者们开发出了材料本体改性、添加氧化剂、引入外场等强化技术。文章详细讨论了现有强化技术, 展望了 ZVI 技术的未来研究方向。

**关键词:** 零价铁, 抗生素, 强化技术, 废水处理

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A

### 1 前言

抗生素因具有抑制病原性微生物繁殖及杀灭其活性的功能, 在养殖、制药和医疗行业被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。中国作为一个人口众多、农业发达的国家, 在抗生素的生产和使用方面居世界领先地位, 年产量约 21 万 t, 使用量约 18 万 t, 占全球使用量的近一半<sup>[4]</sup>。近年来, 环境中不断检测出高浓度抗生素, 引起各界广泛关注。《江苏省新污染物治理工作方案》特别强调了“严格落实废药品、废农药以及抗生素生产过程中产生的废母液、废反应基和废培养基等废物的收集利用处置要求”。基于此, 寻找高效安全的抗生素废水处理迫在眉睫。

零价铁 (Zero-Valent Iron, ZVI) 技术因其高成本效益和高反应活性<sup>[5]</sup>, 在抗生素废水处理领域显示出巨大潜力, 但在实际应用中易钝化、团聚等缺陷限制了其在抗生素废水处理中的进

一步应用<sup>[6]</sup>。为提高 ZVI 技术对抗生素废水的处理效果, 目前已有研究者们开发出了材料本体改性、添加氧化剂、引入外场等强化技术。基于此背景, 本文综述了 ZVI 技术在抗生素废水处理方面的最新研究进展。

### 2 抗生素废水来源与现状

抗生素是由微生物或某些高等动植物产生的次级代谢产物, 能有针对性地抑制微生物繁殖或杀灭微生物<sup>[7]</sup>, 被广泛应用于医学<sup>[7]</sup>、畜牧业及水产养殖<sup>[8]</sup>等领域。然而, 随着其广泛应用与持续排放, 抗生素污染问题日益严峻<sup>[9]</sup>。研究发现, 我国太湖流域的地表河流和底泥甚至饮用水源地中都检测到了抗生素, 其在水体中的赋存浓度通常可达 ng/L 级别<sup>[10,11]</sup>。抗生素废水的来源主要包括制药厂废水排放、医疗污水排放以及畜牧业和水产养殖废水排放<sup>[2,12]</sup>。抗生素在环境中的运输过程如图 1 所示。现有的污水

\* 收稿日期: 2024-12-16

基金项目: 2024 年新一轮太湖综合治理任务省级技术支撑项目 (涉磷企业整治) (项目号 (省) (国) C24056).

作者简介: 牛浩 (1980—), 工程师.

\*\*通信作者: 张艳红, E-mail: njnuzhangyh@163.com.

处理工艺难以彻底去除废水中的抗生素，导致残留物泄露到外部环境中，严重威胁环境和人类健康<sup>[13,14]</sup>。

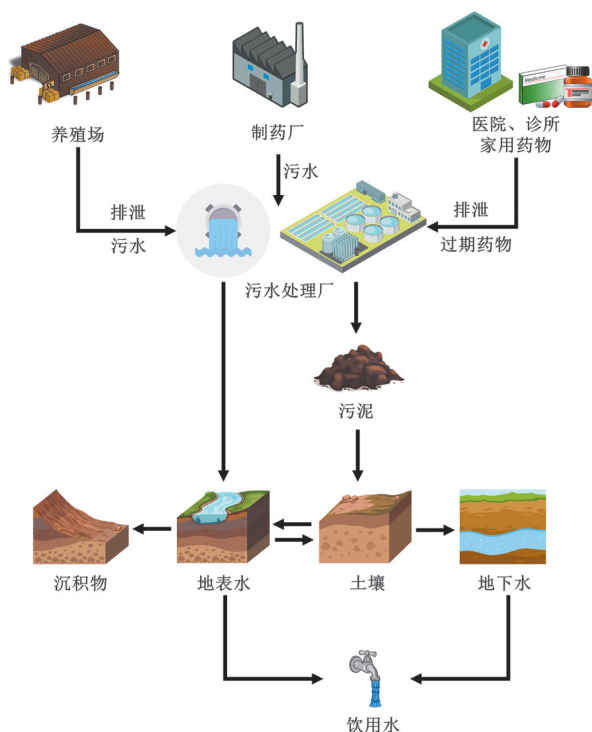


图1 抗生素在环境中的运输<sup>[15]</sup>。

Figure 1 Transportation of antibiotics in the environment<sup>[15]</sup>。

针对抗生素废水处理，目前主要采取物理、生物和化学3种方法。加热<sup>[16]</sup>、活性炭吸附<sup>[17]</sup>、膜分离<sup>[18]</sup>等物理方法虽有一定效果，但运行成本高且易产生二次污染；活性污泥法<sup>[19]</sup>、生物滤池<sup>[20]</sup>等生物方法通过微生物降解废水中的抗生素，但受限于抗生素的抗性作用；催化氧化技术<sup>[21,22]</sup>等化学方法处理效率高，但能源消耗大、成本高。因此，如何高效经济地去除废水中的抗生素成为亟待解决的关键问题。零价铁技术因其成本低廉、来源广泛、反应活性高，在抗生素废水处理方面具有较好的应用前景。

### 3 零价铁技术应用现状

基于还原、吸附和共沉淀机制，ZVI可有效去除废水中的抗生素<sup>[23]</sup>。尽管ZVI技术对抗生素废水的处理效果显著<sup>[24]</sup>，但ZVI易钝化、团聚，限制了其应用<sup>[25,26]</sup>。对此，近年来许多研究采用材料本体改性、添加氧化剂及引入外场等策略强化ZVI技术。

#### 3.1 材料本体改性

常见的ZVI改性方法主要包括双金属合成

法、表面改性法和固体材料负载法。

##### 3.1.1 双金属合成法改性ZVI

双金属合成法是指通过将一种金属(如Pd, Cu, Ni和Co)与ZVI结合，提升ZVI的反应活性。由于Cu的成本相对低廉，ZVI/Cu双金属材料(图2(a))被广泛应用于抗生素废水处理的研究<sup>[27-29]</sup>。双金属合成法使用的传统化学还原剂(如硼氢化钠、硼氢化钾)具有毒性且成本较高，易导致颗粒聚集和氧化，并减小比表面积，降低反应活性。Chen等<sup>[27]</sup>发现，与硼氢化钠合成的ZVI/Cu相比，绿茶提取物合成的ZVI/Cu质量比更稳定，且具有更高的反应活性。除了选择合适的还原剂，优化2种金属的比例也是实现改性ZVI高效、稳定、环保的关键。当ZVI/Cu质量比为1/0.08时，降解效率最高，一旦过量，第二金属便会覆盖活性位点，进而降低材料的反应活性<sup>[27]</sup>。

##### 3.1.2 表面改性ZVI

在抗生素废水处理领域，草酸化<sup>[30,31]</sup>和硫化<sup>[32,33]</sup>作为2种有效的表面改性方法，分别在ZVI表面形成 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 和 $\text{FeS}$ 层，通过促进电子转移实现 $\text{Fe}^{2+}$ 的释放和再生，从而增强氧化还原反应。草酸化通过机械球磨法实现，关键在于对草酸/ZVI比例和球磨时间的控制。通常，当草酸/ZVI比例为2.0%、球磨时间为4 h时，反应活性和水体有机碳含量达到最佳<sup>[30,31,34]</sup>。硫化可通过机械球磨、化学共沉淀和生物硫化等方法实现，通过调节 $\text{FeS}/\text{ZVI}$ 比例、 $\text{NaS}$ 浓度<sup>[32]</sup>或硫酸盐还原菌培养时间<sup>[33]</sup>来控制硫化程度，从而增强ZVI的反应活性。Yu等<sup>[34]</sup>通过机械球磨法将2种表面改性方法结合，实现了对ZVI的协同改性(图2(b))，显著提升了对左氧氟沙星的去效率。

##### 3.1.3 固体材料负载法改性ZVI

固体材料负载法通过将ZVI负载于生物炭<sup>[35]</sup>、活性炭<sup>[36]</sup>、二氧化硅<sup>[37]</sup>等固体材料(图2(c))上，提高其分散性和稳定性，进而增强对抗生素的吸附与去除效果。例如，Yu等<sup>[35]</sup>制备了ZVI/生物炭复合材料，通过静电相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和氢键相互作用，ZVI/生物炭对盐酸环丙沙星的吸附容量高达262.76 mg/g；Song等<sup>[38]</sup>利用蒙脱石作为黏合剂制备了碳壳ZVI，由于其具有较大的比表面积(167.985  $\text{m}^2/\text{g}$ )，

在 96 h 内, 质量浓度为 3.0 g/L 的该复合材料对氯霉素的吸附去除率高达 98.96%。除了比表面积, ZVI 材料的吸附性能还受 pH 值和温度的影响。pH 值会影响抗生素的离子化状态和 ZVI 表面的电荷特性, 当 pH 值接近零点电荷时, ZVI

材料表面的电荷状态会发生改变, 从而影响抗生素的吸附效率<sup>[35,36]</sup>; 较高的温度通常有利于 ZVI 材料对抗生素的吸附, 因为温度升高可以加速 ZVI 的腐蚀和铁-抗生素复合物的形成, 从而提高吸附效率<sup>[36]</sup>。

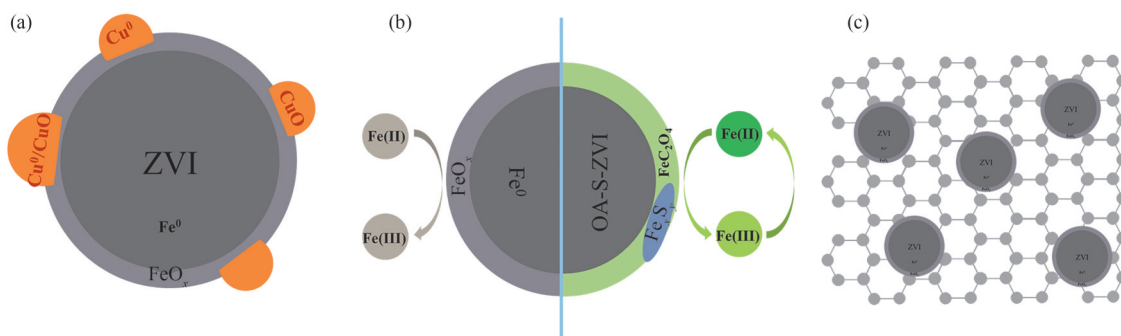


图2 (a) ZVI/Cu 双金属材料<sup>[29]</sup>; (b) 对比未改性的 ZVI 和草酸及硫化协同改性的 ZVI<sup>[34]</sup>; (c) 负载于生物炭上的 ZVI<sup>[35]</sup>.  
Figure 2 (a) Bimetallic ZVI/Cu material<sup>[29]</sup>; (b) Comparison of unmodified ZVI and ZVI modified with both oxalic acid and sulfidation<sup>[34]</sup>; (c) ZVI loaded on biochar<sup>[35]</sup>.

### 3.2 基于不同氧化剂的 ZVI 强化技术

过氧化氢 ( $H_2O_2$ )、过硫酸盐、臭氧 ( $O_3$ ) 等强氧化剂通常能在酸性环境下与 ZVI 表面的  $Fe^{2+}$  或由 ZVI 释放的  $Fe^{2+}$  反应, 生成包括自由基 ( $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$  和/或  $O_2^{\cdot-}$ ) 和/或非自由基 ( $^1O_2$ ) 在内的活性氧物种,

这些活性氧物种对抗生素的降解至关重要 (图3)。在碱性环境下, 铁以氢氧化物和/或氧化物的形式沉淀, 虽降低了催化活性, 但形成的  $Fe(OH)_2$  和  $Fe(OH)_3$  是一种具有较强吸附能力的混凝剂, 可吸附抗生素, 提高废水处理工艺效率。

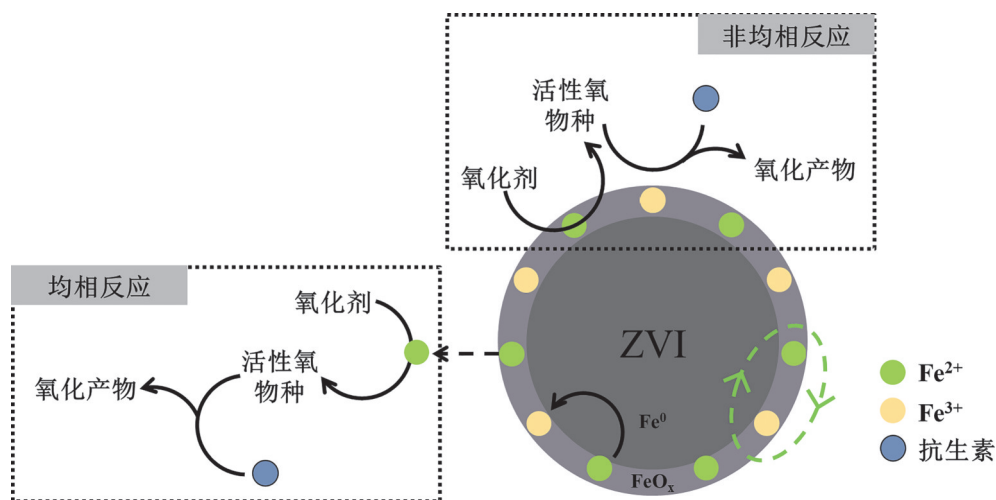


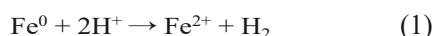
图3 氧化剂强化 ZVI 技术降解抗生素的机理。

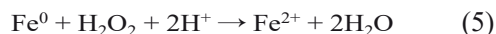
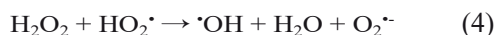
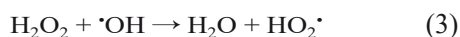
Figure 3 Mechanism of oxidant-enhanced ZVI technology for antibiotic degradation.

#### 3.2.1 $H_2O_2$ /ZVI 体系

$H_2O_2$ /ZVI 体系能在酸性条件下产生具有强氧化性的  $\cdot OH$  (式(1)~(4)), 从而加速污染物的降解过程<sup>[39]</sup>。此外,  $H_2O_2$  还可促进 ZVI 的腐蚀 (式(5)), 释放更多的自由电子并生成铁基腐蚀产物, 进一步提高体系的去污能力<sup>[40]</sup>。Fornazari

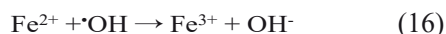
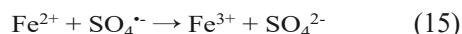
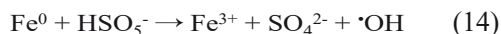
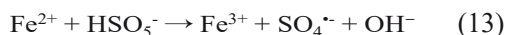
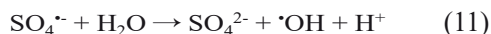
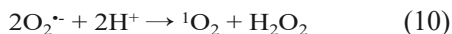
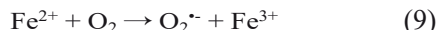
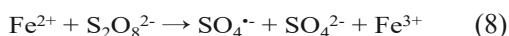
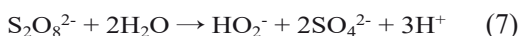
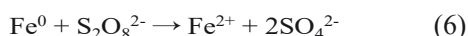
等<sup>[41]</sup>填充 100 mg nZVI 作为固定床反应器的催化剂活化  $H_2O_2$  以降解质量浓度为 1.0 mg/L 的磺胺甲噁唑、磺胺二甲嘧啶和诺氟沙星, 在初始 pH 值为 3.0、反应器流量为 20 mL/min、 $H_2O_2$  质量浓度为 34 mg/L 的反应条件下, 降解率均 >96%。





### 3.2.2 过硫酸盐/ZVI体系

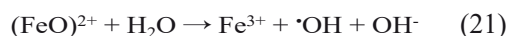
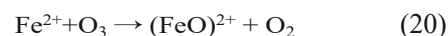
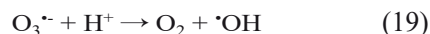
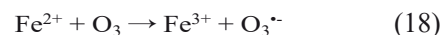
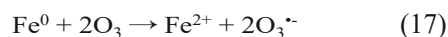
目前已知用于ZVI技术处理抗生素废水的过硫酸盐包括过二硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , PDS)和过一硫酸氢盐( $\text{HSO}_5^-$ , PMS)<sup>[42]</sup>。ZVI活化PDS<sup>[43]</sup>和PMS<sup>[44]</sup>的机理分别如式(6)~(11)和式(12)~(16)所示。Huang等<sup>[45]</sup>在初始pH值为7.0的条件下利用投加质量浓度为0.75 g/L的ZVI负载碳复合材料活化物质的量浓度为1.0 mmol/L的PDS, 60 min内初始质量浓度为40 mg/L的左氧氟沙星的去效率为99%, 显示出高效的吸附和催化降解能力。Wu等<sup>[46]</sup>利用投加质量浓度为0.04 g/L的预磁化ZVI活化物质的量浓度为0.5 mmol/L的PMS, 当pH值为3.0、7.0、9.0时, 5 min内氧四环素的去效率分别达到56.17%、40.47%、31.62%。



### 3.2.3 $\text{O}_3$ /ZVI体系

由于臭氧( $\text{O}_3$ )的标准氧化还原电位高达2.07 mV,  $\text{O}_3$ 可被ZVI直接还原, 产生大量 $\text{Fe}^{2+}$ 和自由基(式(17)、式(19)), 产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 进一步活化 $\text{O}_3$ 并生成自由基(式(18))。此外, Xiong等<sup>[47]</sup>提出在 $\text{O}_3$ 分解过程中会产生 $\text{O}_2$ (式(19)、(20)和(22)),  $\text{Fe}^0$ 在酸性条件下还原 $\text{O}_2$ 生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ (式(23)), 从而持续进行芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。Shahmahdi等<sup>[48]</sup>使用投加质量浓度为288.46 g/L的废铁屑作为催化剂活化流速为1.5 L/min、质量浓度为178.8 mg/L的 $\text{O}_3$ 以氧化降解质量浓度为20 mg/L的磺胺甲噁唑, 在初始pH值为3.0、7.0、10.0的条件下, 前5 min的去除率>90%。此外,  $\text{O}_3$ /ZVI体系较纯 $\text{O}_3$ 体系具有更高的臭氧

利用率以及对反应副产物的高效矿化能力。



### 3.2.4 其他氧化剂/ZVI体系

除了上述3种常见的氧化剂, 还有研究选择其他氧化剂(如磷酸盐<sup>[49]</sup>、次氯酸盐<sup>[31]</sup>等)与ZVI结合使用。这些氧化剂同样能与ZVI产生协同作用, 促进抗生素的降解。

### 3.3 基于不同外场的ZVI强化技术

在氧化剂/ZVI体系处理实际抗生素废水的过程中, 引入外场(如光、磁、电、声等)可进一步提升ZVI技术的处理效率。

#### 3.3.1 光场强化ZVI技术

光场强化的ZVI技术利用光能激发基于ZVI的复合材料产生电子-空穴对, 电子-空穴对能引发氧化还原反应, 生成活性氧物种。例如, Salama等<sup>[37]</sup>利用过硫酸盐/ZVI体系在没有光照的情况下反应60 min后对四环素的去除率达到67.55%, 在该体系中加入光照后,  $\text{Fe}^{3+}$ 被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ , 过硫酸盐被光解生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ (图4(b)), 降解性能提高了9.45%。Nandana等<sup>[29]</sup>利用ZVI/Cu双金属复合材料中的ZVI和 $\text{Cu}^0$ 作为核心结构, 与表面氧化物层( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{CuO}$ )协同作用, 其中nZVI和 $\text{Cu}^0$ 主要负责触发光芬顿反应产生活性氧物种, 氧化物层通过光催化作用进一步促进活性氧物种的生成(图4(a)), 该体系在催化剂与污染物的比例为1:10、初始pH值为3.0、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 体积浓度为1 mL/L的条件下对四环素和环丙沙星的降解率分别达到99.99%和98.59%, ZVI/Cu在进行5次连续降解试验后仍保持良好的稳定性, 且对抗生素混合物的反应活性也较高, 降解率分别为99.34%和99.99%。

#### 3.3.2 电场强化ZVI技术

电场强化ZVI技术通过电场促进ZVI表面和溶液中的电子转移, 将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ , 从而促进降解反应的持续进行。同时, 在电场的作用下, 阳极产生 $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ 在阴极表面发生还原反应, 生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。此外, 电场可加速ZVI的腐蚀过程,

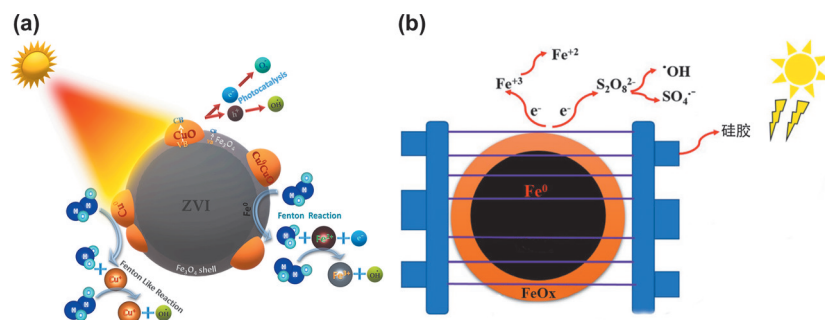


图4 (a) nZVI/Cu10混合光-芬顿-光催化活化的可能机制<sup>[29]</sup>; (b) ZVI-Si降解四环素的机制<sup>[37]</sup>.

Figure 4 (a) Plausible mechanism of hybrid photo-fenton-photocatalytic activity by nZVI/Cu10<sup>[29]</sup>; (b) The degradation mechanism of tetracycline by ZVI-Si<sup>[37]</sup>.

释放更多 Fe<sup>2+</sup>, 这些 Fe<sup>2+</sup> 可与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成活性氧物种, 从而提高降解效率。Chen 等<sup>[50]</sup>通过交联反应将聚乙烯醇与 Fe<sup>3+</sup> 复合, 然后原位还原 Fe<sup>3+</sup>, 合成了海绵状 ZVI。由于其大比表面积以及含有丰富的吸附活性位点, 海绵状 ZVI 具有优异的吸附性能, 240 min 内对质量浓度为 50 mg/L 的磺胺甲噁唑的去除率达到约 50%。该三维电芬顿体系(图 5)通过吸附和电催化氧化的协同作用, 在电流密度为 7.5 mA/cm<sup>2</sup>、初始 pH 值为 5.0、催化剂质量浓度为 1 g/L 的条件下, 5 min 内便可高效去除质量浓度为 50 mg/L 的磺胺甲噁唑。

### 3.3.3 磁场强化 ZVI 技术

磁场可诱导 ZVI 表面的局部腐蚀, 加速 Fe<sup>2+</sup> 的释放(图 6(a)), 从而促进污染物的降解。Zhou

等<sup>[51]</sup>在 ZVI/EDTA 类芬顿体系中引入了磁场用于降解双氯芬酸, 使得初始滞后降解阶段从 20 min 减少到 10 min, 快速降解阶段从 100 min 减少到 60 min。此外, 交变磁场可通过电磁能量转换对 ZVI 表面进行局部加热(图 6(b)), 从而提高反应速率。Fernández-Velayos 等<sup>[52]</sup>通过磁感应加热 ZVI@聚乳酸催化剂活化过硫酸盐降解四环素, 降解速率常数从传统加热的 0.0086 min<sup>-1</sup> 增加到 0.016 min<sup>-1</sup>。此外, 在磁感应加热条件下, ZVI@聚乳酸催化剂可连续使用 10 次而不降低催化效率, 但在传统加热条件下, 第 10 次循环的降解速率常数仅为磁感应加热的 1/5。

### 3.3.4 超声强化 ZVI 技术

超声强化 ZVI 技术利用超声波的空化效应和机械搅拌效应, 增强 ZVI 与抗生素之间的接触和反应。超声波产生的局部高温高压环境促进了 ZVI 的腐蚀, 加速了活性氧自由基的生成。Yi 等<sup>[53]</sup>研究发现, 在超声频率为 19.87 kHz、超声强度为 1.6 W/cm<sup>3</sup>、ZVI 质量浓度为 0.4 g/L、初始 pH 值为 3.0、盐酸四环素浓度为 20 ppm 的条件下, 反应 30 min 后, 超声/ZVI 体系的盐酸四环素降解率 (76.4%) 显著高于单独使用 ZVI 体系 (39.7%), 在第 5 次重复实验中, 降解率仍 > 70%。Cui 等<sup>[54]</sup>对比了在超声频率为 20 kHz、超声强度为 0.25 W/cm<sup>3</sup>、初始 pH 值为 6.0、ZVI 物质的量浓度为 0.6 mmol/L、过硫酸钾物质的量浓度为 1.4 mmol/L 并以间歇模式 (60 s 开启/60 s 关闭) 运行的条件下, 超声、ZVI、过硫酸盐以及它们的组合体系反应 30 min 后对磺胺二甲基嘧啶的去除效率, 发现超声/ZVI/过硫酸盐体系(图 7)对磺胺二甲基嘧啶的去除效率远高于其他体系, 达到 97.4%。

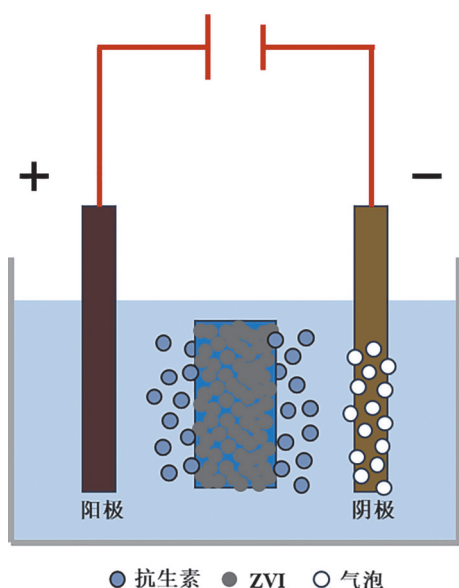


图5 三维电芬顿体系示意图<sup>[50]</sup>.

Figure 5 Schematic illustration of the three-dimensional electro-Fenton system<sup>[50]</sup>.

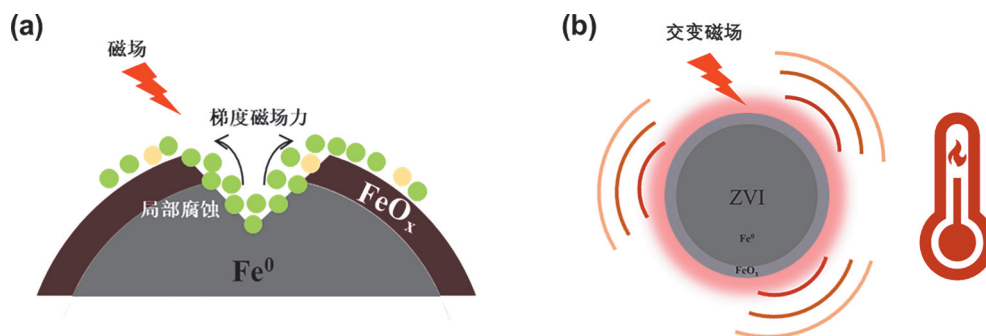


图6 (a) 磁场加速 ZVI 表面  $\text{Fe}^{2+}$  的释放; (b) 交变磁场局部加热 ZVI 表面.

Figure 6 (a) The magnetic field accelerates the release of  $\text{Fe}^{2+}$  from the surface of ZVI; (b) Alternating magnetic field locally heats the surface of ZVI.

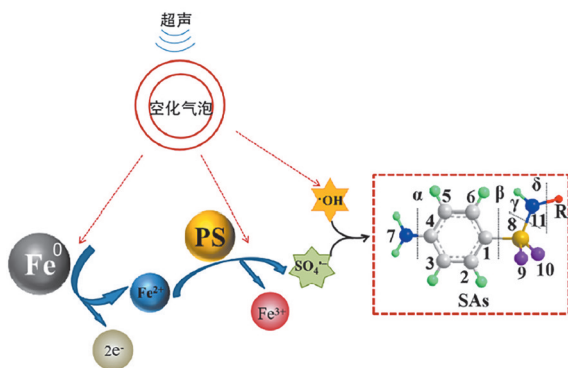


图7 超声/ZVI/过硫酸盐体系对磺胺二甲基嘧啶的去除机制<sup>[54]</sup>.

Figure 7 The removal mechanism of sulfamethazine in the ultrasound/ZVI/persulfate system<sup>[54]</sup>.

## 4 结论与展望

在未来的研究中, ZVI 技术在抗生素废水处理领域仍有广阔的发展前景和亟待探索的方向。ZVI 技术处理抗生素废水的强化方法及其优缺点见表 1。

表 1 ZVI 技术处理抗生素废水的强化方法及其优缺点.

Table 1 Enhanced methods for treating antibiotic wastewater using ZVI technology and their advantages and disadvantages.

强化方法	种类	优点	缺点
ZVI 改性	双金属合成、表面改性、固体材料负载	提高 ZVI 的化学活性,防止表面钝化,增强稳定性和分散性	合成试剂存在二次污染的风险
添加氧化剂	$\text{H}_2\text{O}_2$ 、过硫酸盐、 $\text{O}_3$ 等	生成活性氧物种,提升抗生素的降解效率	试剂利用率低,存在铁污泥污染
引入外场	光、磁、电、声等	促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环和活性氧物种生成,提高降解速率和效率	能量消耗大、技术尚不成熟,大多处于实验室阶段

## 参考文献

1 Demain A L, Sanchez S. Microbial drug discovery: 80 years of progress[J]. *Journal of Antibiotics*, 2009, 62(1):

ZVI 改性技术通过提高化学活性、防止表面钝化以及增强稳定性和分散性,有效提升了 ZVI 在环境污染治理中的表现,但其合成过程中可能产生二次污染风险,需要选择环境友好的改性方法。

添加氧化剂的方法虽能通过生成活性氧物种提升抗生素等污染物的降解效率,但存在试剂利用率低和铁污泥污染的问题,因此需要优化氧化剂的使用并探索新的氧化剂或组合技术以减少环境风险。

引入外场技术如光、磁、电、声等,通过促进  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环和活性氧物种生成,提高了降解速率和效率,然而,这些技术的能量消耗大且大多处于实验室阶段,需要进行进一步研究以降低成本,并推动其商业化应用。

综上所述,未来的研究应致力于提高这些技术的效率和应用范围,同时减少环境污染和降低成本,以实现环境污染治理技术的可持续发展。

- 5-16.
- 2 Xu Z X, Jia Y, Huang B, et al. Spatial distribution, pollution characteristics, and health risks of antibiotic resistance genes in China: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, **2023**, 21(4): 2285-2309.
  - 3 冯宝佳, 曾强, 赵亮, 等. 水环境中抗生素的来源分布及对健康的影响[J]. *环境监测管理与技术*, **2013**, 25: 14-17,21.
  - 4 Liang X M, Guan F L, Chen B W, et al. Spatial and seasonal variations of antibiotic resistance genes and antibiotics in the surface waters of poyang lake in China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2020**, 196: 110543.
  - 5 谢华俊, 陈华林, 张永普, 等. 纳米零价铁对水溶液中Cr(VI)的去除效果[J]. *环境监测管理与技术*, **2018**, 30: 68-71.
  - 6 Guan X H, Sun Y K, Qin H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. *Water Research*, **2015**, 75: 224-248.
  - 7 Yin X X, Song F J, Gong Y H, et al. A systematic review of antibiotic utilization in China[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **2013**, 68(11): 2445-2452.
  - 8 Gaballah M S, Guo J B, Sun H, et al. A review targeting veterinary antibiotics removal from livestock manure management systems and future outlook[J]. *Bioresource Technology*, **2021**, 333: 125069.
  - 9 Zeng H P, Li J X, Zhao W, et al. The current status and prevention of antibiotic pollution in groundwater in China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2022**, 19(18): 11256.
  - 10 孙秋根, 王智源, 董建玮, 等. 太湖流域河网4种典型抗生素的时空分布和风险评价[J]. *环境科学学报*, **2018**, 38: 4400-4410.
  - 11 刘建超, 陆光华, 杨晓凡, 等. 水环境中抗生素的分布、累积及生态毒理效应[J]. *环境监测管理与技术*, **2012**, 24: 14-20.
  - 12 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. *环境工程*, **2020**, 38(5): 36-42.
  - 13 Lapworth D J, Baran N, Stuart M E, et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, **2012**, 163: 287-303.
  - 14 Kuppusamy S, Kakarla D, Venkateswarlu K, et al. Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: A critical view[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, **2018**, 257: 47-59.
  - 15 Zou M Y, Tian W J, Zhao J, et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: A review on source, concentration and removal[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, **2022**, 160: 116-129.
  - 16 Zhan L, Xia Z W, Xu Z M, et al. Study on the remediation of tetracycline antibiotics and roxarsone contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, **2021**, 271: 116312.
  - 17 Xu Z S, Huang W Y, Wang S F, et al. Co-adsorption characteristics of antibiotics with different functional groups and cadmium combined contamination on activated carbon[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(3): 110070.
  - 18 Li Z Y, Li Y, Ren L H, et al. Antibiotic removal, toxicity reduction, and antibiotic resistance development inhibition using janus electrochemical membrane filtration[J]. *Acs Es&T Engineering*, **2023**, 3(12): 2259-2270.
  - 19 耿冲冲, 王亚军. 污水中抗生素生化去除研究进展[J]. *环境监测管理与技术*, **2019**, 31: 12-16.
  - 20 Li X K, Lu Z Y, Wu B L, et al. Antibiotics and antibiotic resistance genes removal in biological aerated filter[J]. *Bioresource Technology*, **2024**, 395: 130392.
  - 21 Ding Y C, Jiang W L, Liang B, et al. UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 392: 122321.
  - 22 Souza F S, Silva V V, Rosin C K, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of amoxicillin in aqueous solution[J]. *Environmental Technology*, **2018**, 39(5): 549-557.
  - 23 Ghauch A, Tuqan A, Assia H A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles[J]. *Environmental Pollution*, **2009**, 157(5): 1626-1635.
  - 24 Fang Z, Chen J, Qiu X, et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent

- iron particles[J]. *Desalination*, **2011**, 268(1): 60-67.
- 25 Elkady M, Shokry H, El-Sharkawy A, et al. New insights into the activity of green supported nanoscale zero-valent iron composites for enhanced acid blue-25 dye synergistic decolorization from aqueous medium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, 294: 111628.
- 26 Zhang N, Chen J, Fang Z, et al. Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous fenton oxidation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 369: 588-599.
- 27 Chen L, Ni R, Yuan T, et al. Effects of green synthesis, magnetization, and regeneration on ciprofloxacin removal by bimetallic nZVI/Cu composites and insights of degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 382: 121008.
- 28 Ayoub M. Degradation of tetracycline using nanoparticles of zero-valent iron and copper[J]. *Water Practice and Technology*, **2021**, 17(1): 246-253.
- 29 Nandana B, John S, Velmaiel K E, et al. Passivation bypassed zero valent Iron based heterostructures for effective removal of persistent antibiotics by solar driven photo-Fenton process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12(1): 111567.
- 30 Zhang X, Sun H, Shi Y, et al. Oxalated zero valent iron enables highly efficient heterogeneous fenton reaction by self-adapting pH and accelerating proton cycle[J]. *Water Research*, **2023**, 235: 119828.
- 31 Zheng B, Zhou L, Xue C, et al. Enhanced the removal of norfloxacin by oxalated zero-valent iron with rich surface Fe(II) sites activating the chlorite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 480: 135851.
- 32 Dai Y, Du W, Jiang C, et al. Enhanced reductive degradation of chloramphenicol by sulfidated microscale zero-valent iron: Sulfur-induced mechanism, competitive kinetics, and new transformation pathway[J]. *Water Research*, **2023**, 233: 119743.
- 33 Wang A, Hou J, Feng Y, et al. Removal of tetracycline by biochar-supported biogenetic sulfidated zero valent iron: Kinetics, pathways and mechanism[J]. *Water Research*, **2022**, 225: 119168.
- 34 Yu F, Gu J, Hao H, et al. Removal of levofloxacin by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and PMS co-activation by sulfide-supported oxalate zero-valent iron enhanced with simultaneous catalysis of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and <sup>1</sup>O<sub>2</sub>: Major free radicals, synergistic effects and mechanism exploration[J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 354: 129486.
- 35 Yu P, Li Y, Cai Z, et al. Simultaneous removal of Cd and ciprofloxacin hydrochloride by ZVI/biochar composite in water: Compound effects and removal mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 327: 124821.
- 36 Song Y X, Chen S, You N, et al. Nanocomposites of zero-valent iron@activated carbon derived from corn stalk for adsorptive removal of tetracycline antibiotics[J]. *Chemosphere*, **2020**, 255: 126917.
- 37 Salama E, Mensah K, ElKady M, et al. Effective degradation of tetracycline via persulfate activation using silica-supported zero-valent iron: Process optimization, mechanism, degradation pathways and water matrices[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2023**, 30(37): 87449-87464.
- 38 Song Y, Zhang Z, Fang Y, et al. Evaluating the stability and performance of a novel core-shell ZVI@C-montmorillonite particle for anaerobic treatment of chloramphenicol wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 460: 132389.
- 39 Chen S S, Nguyen N C, Chen Y M, et al. Coagulation enhancement of nonylphenol ethoxylate by partial oxidation using zero-valent iron/hydrogen peroxide[J]. *Desalination and Water Treatment*, **2013**, 51(7): 1590-1595.
- 40 Liu J, Ou C, Han W, et al. Selective removal of nitroaromatic compounds from wastewater in an integrated zero valent iron (ZVI) reduction and ZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process[J]. *RSC Advances*, **2015**, 5(71): 57444-57452.
- 41 Fornazari A L, Labriola V F, Silva B F, et al. Coupling zero-valent iron and fenton processes for degrading sulfamethazine, sulfathiazole, and norfloxacin[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(4): 105761.
- 42 凌良雄, 陆建, 周易, 等. 铁基材料活化过硫酸盐降解水中抗生素的研究进展[J]. *环境科学研究*, **2022**, 35: 290.
- 43 Ma D, Yang Y, Liu B, et al. Zero-valent iron and biochar composite with high specific surface area via K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> fabrication enhances sulfadiazine removal by persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 408: 127992.
- 44 Li Y, Yuan X, Wang D, et al. Recyclable zero-valent iron activating peroxymonosulfate synchronously combined with thermal treatment enhances sludge dewaterability by altering physicochemical and biological properties[J]. *Bioresource Technology*, **2018**, 262: 294-301.

- 45 Huang S T, Lei Y Q, Guo P R, et al. Degradation of levofloxacin by a green zero-valent iron-loaded carbon composite activating peroxydisulfate system: Reactivity, products and mechanism[J]. *Chemosphere*, **2023**, 340: 139899.
- 46 Wu Y, Bai J W, Zhu J Y, et al. Unveiling the traits of dry and wet pre-magnetized zero-valent iron-activated peroxymonosulfate: Degradation of oxytetracycline[J]. *Chemosphere*, **2023**, 344: 140348.
- 47 Xiong Z, Lai B, Yuan Y, et al. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size  $\text{Fe}^0/\text{O}_3$  process ( $\text{mFe}^0/\text{O}_3$ ): Optimization, kinetic, performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 302: 137-145.
- 48 Shahmahdi N, Dehghanzadeh R, Aslani H, et al. Performance evaluation of waste iron shavings ( $\text{Fe}^0$ ) for catalytic ozonation in removal of sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment plant effluent in a batch mode pilot plant[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 383: 123093.
- 49 Zhou T, Zou X, Wu X, et al. Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical  $\text{Fe}^0$ /tetrakisphosphate Fenton-like system[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2017**, 37: 320-327.
- 50 Chen Y P, Yang L M, Paul C J, et al. Electrospun spongy zero-valent iron as excellent electro-Fenton catalyst for enhanced sulfathiazole removal by a combination of adsorption and electro-catalytic oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 371: 576-585.
- 51 Zhou T, Feng K, Xiang W, et al. Rapid decomposition of diclofenac in a magnetic field enhanced zero-valent iron/EDTA Fenton-like system[J]. *Chemosphere*, **2018**, 193: 968-977.
- 52 Fernández-Velayos S, Sánchez-Marcos J, Muñoz-Bonilla A, et al. Direct 3D printing of zero valent iron@polylactic acid catalyst for tetracycline degradation with magnetically inducing active persulfate[J]. *Science of The Total Environment*, **2022**, 806: 150917.
- 53 Yi X, Zhu J, Yan Y N, et al. Removal of tetracycline hydrochloride (TCH) in simulated wastewater by zero-valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZIV)[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, **2021**, 30(1): 903-916.
- 54 Cui H, Zhan W, Ji X, et al. Removal of sulfonamide antibiotics by a sonocatalytic fenton-like reaction: Efficiency and mechanisms[J]. *Environmental Research*, **2023**, 239: 117408.

## Review

# Advances in the Treatment of Antibiotic Wastewater by Zero-Valent Iron Technology

NIU Hao<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan-hong<sup>1\*</sup>, CHEN Ting-yue<sup>1,3</sup>, LIU Guang-bing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; <sup>2</sup>Nanjing Zhongzhou Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211106, China; <sup>3</sup>College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract** This review highlights the latest advancements in zero-valent iron (ZVI) technology for treating antibiotic wastewater. The significant production and use of antibiotics have raised concerns about their safe disposal. While traditional wastewater treatment methods are effective, the resulting effluent can still be toxic. In contrast, ZVI technology is both cost-effective and highly reactive, making it a promising option for treatment. However, its practical application is often hindered by issues of passivation and aggregation, which reduce its effectiveness. To improve the treatment efficiency of ZVI technology, researchers have explored various enhancement methods, such as modifying the materials, adding oxidants, and applying external fields. This article provides a detailed overview of these enhancement techniques and discusses potential future research directions for ZVI technology.

**Keywords** Zero-valent iron, Antibiotics, Enhancement techniques, Wastewater treatment

\* Corresponding author: ZHANG Yan-hong, E-mail: njnuzhangyh@163.com.