

纳米零价铁耦合黏土修复污染土壤的研究进展

胡佩伟^{1,2*},高润琴¹,戴妍妮¹,张炎¹,杨文招¹ (1.武汉科技大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430081; 2.冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室,湖北 武汉 430081)

摘要: 黏土负载型 nZVI 具有低成本、易制备、环境相容性好、综合性能优越的特点。本文在归纳 nZVI 改性策略的基础上,比较了黏土种类对 nZVI 形貌和性能的影响,提出了理想黏土载体的优选顺序,分析了复合材料的铁含量、比表面积、nZVI 尺寸等与去除性能之间的关系,对 nZVI 耦合黏土在修复土壤重金属、卤代有机物、硝酸盐、新型污染物等方面的研究进行了总结,并概述了 nZVI 技术在土壤修复中的负面效应,最后对 nZVI 耦合黏土修复污染土壤的未来方向进行了展望。

关键词: 纳米零价铁; 黏土负载型 nZVI; 去除性能; 修复污染土壤; 负面效应

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)10-4731-10

Research progress of nano zero-valent iron coupling clay for remediation of polluted soil. HU Pei-wei^{1,2*}, GAO Run-qin¹, DAI Yan-ni¹, ZHANG Yan¹, YANG Wen-zhao¹ (1. College of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China). *China Environmental Science*, 2022,42(10): 4731~4740

Abstract: Clay-supported nZVI possess excellent comprehensive performance, such as low cost, easy preparation and environmental compatibility. On the basis of summarizing the modification strategies of nZVI, the effects of clay types on the morphology and properties of nZVI are compared. This paper poses the optimal order of ideal clay carrier, analyses the relationship between the iron content, specific surface area, nZVI size and the removal performance. The application of nZVI coupling clay for soil remediation, such as heavy metals, halogenated organics, nitrates, new pollutants in soil are reviewed, and the negative effects of nZVI technology in soil remediation are also summarized. Finally, the paper prospects the future direction of nZVI coupled clay technology and its mineral materials for remediation of polluted soil.

Key words: nano zero-valent iron; clay supported nZVI; removal performance; remediation of polluted soil; negative effect

纳米零价铁(nZVI)具有性能优越、毒性小、比表面积大、易制备等优点,粒径为 1~100nm 的 nZVI 可提高颗粒在环境修复中的渗透性、流动性和处理效率,是一种新型环境友好材料^[1-2]。大量研究表明,nZVI 能有效去除土壤中的重金属、无机盐、卤代有机物等污染物,在土壤修复领域具有广阔的应用前景^[3-4]。

目前,多采用液相还原法合成 nZVI,制得的 nZVI 具有“核-壳”结构,其内层为致密的 ZVI 核,外层为无定形铁氧化物壳层。但 nZVI 在实际应用中存在一定局限性:颗粒间由于纳米尺寸效应和磁性相互团聚,使得反应活性降低;nZVI 化学性质不稳定,极易与周围介质发生反应,在表面形成钝化层而降低活性。针对这些局限性,研究者开发了一系列改性策略对 nZVI 进行改进^[5-6]。其中固体负载方法常采用比表面积大的多孔材料作为载体,来提高 nZVI 的稳定性和反应活性。黏土矿物如蒙脱石、凹凸棒石、高岭石、海泡石

等在自然界中储量丰富、种类多,具有高比表面积、强吸附性、可塑性和易与重金属离子、水、有机质等相互作用的功能属性而成为 nZVI 的理想载体^[7-9]。

黏土矿物的天然属性使其作为 nZVI 载体并用于土壤修复的潜力不容忽视。本文总结了 nZVI 的改性策略原理和优缺点,分析了黏土种类对 nZVI 形貌和性能的影响,并提出了理想黏土载体的优选顺序及复合材料铁含量、比表面积、nZVI 尺寸等与去除性能之间的关系,同时对 nZVI 耦合黏土在修复土壤重金属、卤代有机物、硝酸盐、新型污染物等方面的研究进行了讨论,并概述了 nZVI 技术在土壤修复中的负面效应。最后,对 nZVI 耦合黏土去除土壤污染物的发展进行了展望。

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究重点项目(D20191106); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810488021)

* 责任作者, 副教授, pwhu@wust.edu.cn

1 nZVI的改性策略

1.1 纳米双金属复合

纳米双金属复合是指在ZVI表面负载还原电位更高的金属(如Ni、Pd、Pt、Au、Cu等),在增加活性位点的同时,减缓ZVI表面的钝化速率,从而大幅提高其反应活性.Zhu等^[10]合成了nZVI/Cu双金属颗粒,采用土壤淋洗实验模拟去除土壤中Cr(VI)污染,当污染土壤中Cr(VI)初始浓度为120mg/kg、pH值为5.0时,使用0.06g的nZVI/Cu处理5g土壤,室温下10min后对Cr(VI)的去除率超过了99.0%.Tran等^[11]合成了Pt/nZVI复合材料,发现nZVI复合Pt后的形貌随着Pt复含量的增加(0.1wt.%、0.5wt.%、2.5wt.%),链状球形nZVI颗粒尺寸逐渐变小,然后表面出现片状,最后整体成片块状结构;比表面积则从25.0m²/g依次增加至101.2m²/g、300.8m²/g,最后减少至230.9m²/g.研究发现该复合材料对土霉素的吸附性能与Pt引入量密切相关,用0.5wt.%的Pt掺杂复合材料处理初始浓度为100mg/L的土霉素,反应20min后去除率接近100%.纳米双金属复合不仅可提高nZVI的抗氧化钝化性能、改变颗粒形貌、提升比表面积,复合金属还可与nZVI形成原电池促进电子转移,从而高效去除污染物.但贵金属如Pd、Pt等价格昂贵,还会引入二次污染,限制了大规模应用.

1.2 表面有机改性

在nZVI制备中添加表面活性剂或高聚物(如羧甲基纤维素、淀粉、壳聚糖、聚丙烯酸等)可实现nZVI的表面有机改性.改性剂利用静电吸附、分子架桥、官能团交联等在表面构建一层保护膜,从而抑制其团聚或钝化.理想表面改性剂应具有易黏附、稳定性强、无二次污染和廉价易得的特性.

Su等^[12]以羧甲基纤维素(CMC)改性nZVI制备了CMC-nZVI,并耦合厌氧微生物去除土壤Cr(VI)污染.结果表明,nZVI的去除率仅为18.9%,而CMC-nZVI耦合厌氧微生物体系对Cr(VI)的去除率高达95.3%.Gong等^[13]以聚苯胺为表面改性剂,发现聚苯胺可以从溶液中捕获并储存H⁺,为nZVI表面提供酸性环境以提高其反应活性,该复合材料对Cr(VI)的吸附能力可达508mg/g,是nZVI的5倍以上.此外,还可通过改性剂实现nZVI表面亲疏水性的调控,从而提高其在水中的分散性或与有机污染物的相容

性,以及增强其导电性,促进nZVI中的电子向污染物传递,提高处理效率.

1.3 硫化改性

硫化改性通过在nZVI生成前后加入硫化剂(Na₂S₂O₄、Na₂S等)使颗粒表面形成铁硫化物,铁硫化物疏水性较强,因此对有机污染物有更高的亲和力,产生的电子倾向于传递到有机污染物而不是水分子,这在一定程度上抑制了nZVI的析氢速率,使nZVI对目标污染物有更高的反应活性.

Garcia等^[14]以Na₂S₂O₄为硫化剂制备了硫化纳米零价铁(S-nZVI).将S-nZVI悬浮液注入到砂质土壤中进行监测,结果表明S-nZVI在地下具有较高的流动性和稳定性,从而首次证明了S-nZVI的现场适用性.Pang等^[15]采用非均相类芬顿法将S-nZVI用于降解2,4-二氯苯酚(DCP).发现硫化改性明显提升了nZVI的稳定性和比表面积,增强了nZVI的抗氧化性和疏水性(接触角由39°增加到50°),在N₂条件下S-nZVI对DCP的去除率达到86.3%,是nZVI的7倍.硫化改性除了可提高nZVI稳定性和电子选择性外,还能拓宽nZVI的pH值适应范围,同时表面形成的铁硫化物可与重金属离子形成表面络合/沉淀,增强nZVI对污染物的去除性能^[16].但硫化剂与合成方法对S-nZVI去除污染物机制还有待明确.同一污染物确定合适硫化剂与合成方法也极具意义.

1.4 固体负载

固体负载是以具有高比表面积和多孔结构的固体材料为载体,使nZVI均匀分布于载体表面或孔隙结构中,达到抑制nZVI团聚和表面氧化钝化的目的.常见载体有活性炭、生物质炭、沸石、黏土矿物、石墨烯和树脂等.

Li等^[17]分别以高岭石、蒙脱石和杭津黏土作为载体,发现以杭津黏土制备的复合材料(HJ-nZVI)具有更高的比表面积(82.0m²/g)、较大的孔容(0.1198cm³/g)和平均孔径(6.2nm).HJ-nZVI对硝基苯的去除率(93.2±2.8)%远高于杭津黏土(38.2±2.3)%、nZVI(52.3±2.5)%以及nZVI与杭津黏土混合物(70.2±1.3)%.Wang等^[18]综述了生物质炭负载nZVI(nZVI/BC)去除土壤和水中污染物的研究,表明生物炭可改善nZVI颗粒尺寸和分散性.由于生物炭良好导电性,可增强nZVI向污染物的电子转移.nZVI/BC对硝酸盐、有机污染物均有较强的去除

能力.采用固体负载对 nZVI 改性,制备简单、成本低、反应条件温和,载体选择是固体负载改性 nZVI 的关键,针对污染物化学性质,充分发挥载体性能优势,达

到协同 nZVI 增效去除污染物的目的.

不同改性策略的作用原理、制备方法及优点如表 1 所示.

表 1 不同 nZVI 改性策略的作用原理、制备方法与优点

Table 1 The principle, preparation methods and advantages of different nZVI modification strategies

策略	作用原理	改性剂	制备方法/主要流程	优点	参考文献
复合金属与 nZVI 形成原电池,促进电子转移,提高活性,降低活化能,减少钝化氧化	Ni	绿色合成法:以绿茶提取物同步还原 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的金属离子 (N_2 气氛)		还原剂无毒无污染,绿色环保	[19]
	Pd	液相还原法:以 NaBH_4 还原 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 生成 nZVI, 浸入含钯的甲醇溶液中合成 nZVI/Pd (N_2 气氛)		可降解持久性有机污染物,降低产物和中间产物毒性	[20]
	Cu	绿色合成法:以绿茶提取物同步还原 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 再生利用:超声处理反应后滤液滤渣,再还原 (N_2 气氛)		具有磁性和抗氧化性,绿色环保,可再生利用	[21]
	Pt	液相还原法: NaBH_4 同步还原 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2PtCl_6 混合溶液制备 Pt/nZVI (N_2 气氛)		形成片状壳层,增强对有机物的吸附	[11]
表面改性 nZVI 团聚钝化,达到稳定化和分散效果	羧甲基纤维素 (CMC)	液相还原法: NaBH_4 加入 CMC 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液还原制备 CMC-nFe ⁰ (N_2 气氛)		nZVI 分散良好,与微生物亲和力高,与厌氧微生物耦合	[12]
	淀粉	液相还原法:将 NaBH_4 滴加至含有马铃薯淀粉的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 (N_2 气氛)		改性剂天然廉价,抑制团聚,有效去除低浓度铬污染	[22]
	壳聚糖(CS)	液相还原法:向含硝酸壳聚糖混合溶液中加入 FeCl_2 溶液, 并滴加 NaBH_4 还原制备 nZVI/CS (N_2 气氛)		nZVI 分散均匀,壳聚糖可增强对污染物吸附性能	[23]
	聚丙烯酰胺 (PAM)	液相还原法+机械混合: NaBH_4 还原 FeCl_3 合成 nZVI, 后与 PAM 溶液搅拌混合得 PAM-nZVI (N_2 气氛)		nZVI 的 zeta 电位低、稳定性强;材料易于沉淀分离	[24]
硫化改性	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	液相还原法一步法:向 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaBH_4 混合溶液中滴入 FeCl_3 溶液还原制备 S-nZVI (N_2 气氛)		比表面积和表面粗糙度增大,活性点增多,具有耐盐性	[25]
	Na_2S	液相还原法两步法: NaBH_4 还原 Fe^{3+} 制备 nZVI 后, 将 nZVI 于 Na_2S 溶液超声分散制备 S-nZVI(无氧条件)		nZVI 高浓度无机盐和有机物下,仍有良好 Cd(II) 去除性能.	[26]
固体负载	nZVI 均匀地负载于具有高比表面积和多孔结构固体材料上,使其分散且稳定	活性炭(AC) 生物炭(BC)	浸渍法+还原:将 AC/氯化铁混合物热处理生成 AC/氧化铁后,硼氢化钠还原 碳热还原法:木屑与 Fe_2O_3 混合,在 800°C 下 (N_2 气氛) 热解 1h 冷却得到 nZVI-嵌入生物炭(nZVI/BC)	nZVI 负载稳定,可再生利用 制备方法简单,比表面积大,可协同固定污染物	[27] [28]
	高岭石 (Kaolinite)	液相还原法:将 NaBH_4 加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和高岭土醇水混合溶液还原 (N_2 气氛)		颗粒尺寸较小,比表面积较大,具有一定机械强度	[29]

2 黏土负载型 nZVI 理想载体种类的选择

2.1 常用黏土载体种类

2.1.1 蒙脱石/膨润土 蒙脱石是由含水铝硅酸盐构成的层状矿物,具有可膨胀性、分散性、悬浮性、离子交换性和吸附性等,具有较大的比表面积.膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的黏土.蒙脱石/膨润土价廉易得、可吸附去除重金属离子,正逐渐成为活性炭等昂贵吸附材料的替代品.

Xu 等^[30]以蒙脱石为载体,合成 M-nZVI 复合材料,研究发现 M-nZVI 的比表面积达 $91.42\text{m}^2/\text{g}$,在溶液 pH 值为 3.0 时,对铀离子的去除率由 nZVI 的 77.8% 提升至 97.8%.Wu 等^[31]以有机改性蒙脱土负载 nZVI 活化过硫酸盐降解水中磺胺二甲嘧啶,反应

10min 降解率可达 97%.Baldermann 等^[32]将 nZVI 负载膨润土后,对三氯乙烯的去除率从 45% 提升至 94%.以蒙脱石/膨润土为载体改性 nZVI 不但可抑制 nZVI 的团聚和提高比表面积,同时膨润土可吸附溶解铁从而减缓 nZVI 被腐蚀,实现对污染物的更高反应活性.此外,表面活性剂改性膨润土具有更大的层间距和比表面积,有利于限制 nZVI 颗粒生长从而提高活性.蒙脱石的粘结性、高膨胀率,使其在土壤污染物去除方面占有优势.

2.1.2 水滑石 水滑石属于层状双羟基复合金属氢氧化物(LDH),是一种阴离子型层状黏土.其结构式可以表示为 $[\text{M}^{\text{II}}_{1-z}\text{M}^{\text{III}}_z(\text{OH})_2]^{+}[(\text{A}^{m-})_{z/m}]^{\text{Z-}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 M^{II} 和 M^{III} 代表二价和三价金属阳离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+}), A^{m-} 代表高活性插层或层间阴离

子(如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-),主体层板内存在离子键,层间通过静电作用、氢键、范德华力等以有序方式结合.水滑石具有高比表面积、层间离子可交换性,广泛用于吸附和催化领域.

Wang 等^[33]以合成的 LDH 负载 nZVI 材料(nZVI-LDH)联合微生物降解土壤中的四氯乙烯(PCE),结果表明 LDH 包覆在 nZVI 表面,材料比表面积增大,对 PCE 的去除率为 $0.12\text{Lh}/\text{mg}$,远高于 nZVI 的 $0.02\text{Lh}/\text{mg}$.庞宏伟等^[34]结合固体负载和硫化改性两种方法合成了 Ca-Mg-Al 水滑石负载的硫化纳米零价铁(CMAL/S-nZVI)复合材料,结果表明复合材料对水溶液中 U(VI)的最大吸附量可达 175.7mg/g ,并且 CMAL 基底可通过内层表面络合作用结合 U(VI).由此可见,水滑石不仅可凭借其表面羟基与 Fe^{2+} 发生络合,使 nZVI 稳定化分散,同时也可通过表面络合增强对污染物的去除.此外,可将一些功能性客体引入水滑石层间空隙,撑开层板间距形成层柱化合物,使水滑石有更多的应用空间.

2.1.3 凹凸棒石

凹凸棒石是具有层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,拥有纳米纤维状晶体形貌和规整纳米孔道,单根晶体直径为 $20\sim70\text{nm}$,长度为 $0.5\sim5\mu\text{m}$.独特的棒晶形貌和孔道结构,使其具有较大比表面积和吸附性能.

Zhang 等^[35]合成凹凸棒石负载 nZVI(AT-nZVI)对 Cr(VI)的去除率接近 90.6%,而 nZVI 仅为 62.9%.同时 Cr(VI)与 AT-nZVI 反应后,Cr(VI)多以稳定的 FeCr_2O_4 结晶形式存在,二次污染风险大大降低.Ding 等^[36]发现 nZVI 均匀负载在凹凸棒石表面,从而有效抑制 nZVI 团聚和氧化,提高 nZVI 催化过硫酸盐降解喹啉酸的性能,反应 1h 对初始浓度为 10mmol/L 喹啉酸的降解率达到 97.36%.此外,为削弱凹凸棒石表面负电荷对去除环境中阴离子污染物的影响,常对凹凸棒石进行预处理^[37],如采用阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)、酸活化、热处理、微波活化等方式.

2.1.4 高岭石

高岭石结构式由一层硅氧四面体和一层铝氢氧八面体组成的 1:1 型层状硅酸盐黏土矿物.具有可塑性、烧结性、化学稳定性以及易与有机质作用等性质,广泛应用于陶瓷、涂料、新材料和环保行业.在重金属吸附、光催化等领域,也常被用作复合材料的载体材料.

Zhang 等^[29]以高岭石负载 nZVI (K-nZVI)复合材料去除溶液中的 Pb(II),20min 对 Pb(II)的去除率可达 96.7%,而高岭石和 nZVI 的去除率只有 5.8% 和 16.8%.Lin 等^[38]以高岭石负载 nZVI 材料作为类芬顿催化剂用于降解 DBG 染料.研究表明,高岭石作为载体会通过增加 DBG 在 nZVI 附近的局部浓度而促进类芬顿氧化反应的进行.刘柳等^[39]制备了 nZVI/高岭石复合材料,60min 对 Cr(VI)的去除率达 91.7%,比 nZVI 和高岭石提高了 2.7 倍和 18.5 倍.以高岭石作为 nZVI 载体合成的复合材料在处理水中污染物如有机染料、重金属离子、核素污染物等已有较多研究,但用于土壤修复领域的报道很少.相比其他黏土高岭石具有较好的刚性结构,若用于土壤修复,有望增加土壤透气性并减轻土壤沙化.

2.2 黏土载体对负载型 nZVI 形貌及性能的影响

不同黏土具有不同的形貌结构与表面性质,从而对负载型 nZVI 分散、复合状态、形貌等性质的影响也不同.

从图 1 可看出膨润土作为载体,显著改善了 nZVI 的分散,均匀性较好,粒度细;水滑石载体的 nZVI 呈现球形、尺寸分布范围大;凹凸棒石负载的 nZVI 分散性较差,复合状态较均匀;而高岭石作为载体,nZVI 呈现明显链状结构,分散性差,nZVI 尺寸细.黏土负载型 nZVI 对污染物的去除性能与黏土本身及 nZVI 负载状态和活性息息相关.

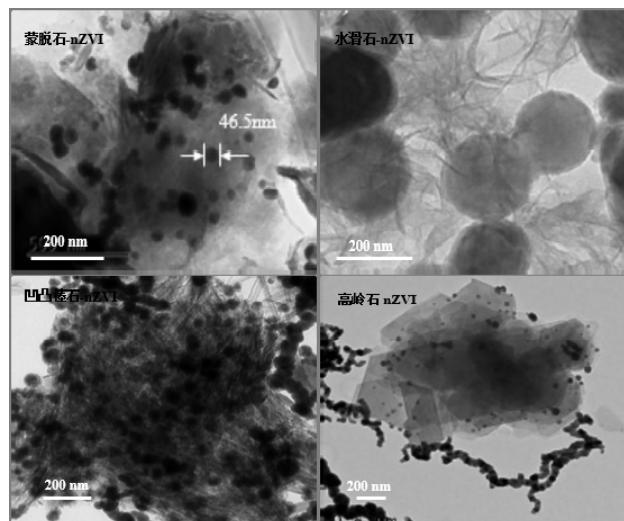


图 1 黏土负载型 nZVI 的 TEM 图

Fig.1 TEM images of different clay supported nZVI

一般而言,黏土负载型 nZVI 采用液相还原法制

备时,先将黏土与铁盐/亚铁盐溶液混合搅拌后,再加入还原剂如硼氢化钠还原而成。黏土能较好分散nZVI的原因除了自身较大的比表面积外,一方面,黏土的空间位阻作用会阻碍nZVI的团聚;另一方面,其离子交换吸附作用使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 进入矿物结构中,还原后达到良好分散效果。不同黏土具有不同的形貌与表面性质,从而制备的负载型nZVI的分散、复合状态、形貌等性能也有所不同。表2为不同黏土负载型nZVI复合体系及nZVI形态比较。

表2 不同黏土负载型nZVI的形态尺寸及性能特点
Table 2 Morphology, size and performance of nZVI loaded with different clays

矿物类型	比表面积(尺寸)/分散性	复合状态	形状	性能特点	污染物/去除率	参考文献
高岭石	26.11 m^2/g (44.3nm)分散好	负载/嵌入	球形	团聚减弱,活性显著增强	$\text{Pb}^{2+}/96\%$	[29]
水滑石	43.4 m^2/g ,分散好(10~100nm)	表面负载	球形	颗粒分散,机械强度高	PCE/0.12Lh/mg	[33]
凹凸棒石	122.70 m^2/g 分散一般	表面负载	球形	黏土促进了吸附产物结晶	$\text{Cr}(\text{VI})/90.6\%$	[35]
蒙脱石	40~90nm分散较好	表面负载	球形	分散,表面积大,作用持久	PCB67/76.38%	[40]
有机膨润土	27.7 m^2/g 分散良好	表面负载	球形	疏水性高,适应pH值范围大	硝基苯/ $\approx 100\%$	[41]
沸石	10~100nm分散良好	表面包覆	球形	表面官能团丰富,强吸附性	$\text{U}(\text{VI})/216\text{mg/g}$	[42]
蛭石	分散一般	表面负载	球形/链状	稳定性高,可循环次数多	$\text{Cr}(\text{VI})/\approx 100\%$	[43]

由表3可知,采用不同黏土作为载体,通过预处理黏土或优化复合材料制备条件,均可获得较好的Cr去除性能。但复合材料的铁含量、比表面积、nZVI尺寸和最大吸附容量之间不存在确切的相关关系,即对于不同的复合体系,铁含量越高、材料比表面积越大、nZVI尺寸越小,可获得更高的吸附容量不准确。说明黏土种类及其引申出的吸附性、分散状态、复合状态、抗氧化性、形貌差异也是影响复合材料去除污染物性能的主要因素。如凹凸棒石相比其他黏土制备的负载型nZVI材料,在较低的铁/土比下可获得更优异的Cr(VI)去除性能,而采用海泡石,虽然具有高比表面积,nZVI的尺寸也更小,但Cr(VI)去除性能却降低。而对于蒙脱石,虽然其本身具有较好的吸附性能,但只有提高复合材料中的铁含量才能获得更高的Cr(VI)去除性能,甚至相比于凹凸棒石,

在高达10~20倍以上的铁含量下,其去除性能并没有显著增强。对于高岭石,虽然自身吸附性能不如蒙脱石,但却表现出更理想的载体特性。整体来看,黏土负载型nZVI的理想载体排序为:凹凸棒石>海泡石>水滑石>高岭石>蒙脱石>蛭石。

表3 不同黏土负载型nZVI对Cr(VI)去除性能

Table 3 Cr (VI) removal performance of different clay supported nZVI materials

黏土种类	铁/土质量比	比表面积(m^2/g)	尺寸大小(nm)	pH值	吸附容量(mg/g)	参考文献
功能蛭石	4:1		20~100	5.0	59.17	[43]
改性凹凸棒石	1:1	56.8	80~120	2.0	134.05	[44]
凹凸棒石	0.5:1	122.70	50~100	3.0	266.65	[45]
海泡石	0.11:1	141.42	10~30	6.0	43.86	[46]
膨润土	1:1	39.94	20~90		18.69	[47]
蒙脱石	10:1	36.5	15~30	2.2	96.5	[48]
改性蒙脱石	1:1		20~50	6.0	6.85	[49]
水滑石	0.33:1	42.2	10~100	3.0	62.34	[50]
高岭石	0.25:1	17.54	<100	4.0	33.39	[51]

同一种黏土制备的负载型nZVI,其去除性能不仅取决于比表面积大小,更是铁含量、nZVI尺寸、比表面积共同作用的结果,铁含量影响效应最大;nZVI尺寸小于50nm不一定有利于污染物去除,多数情况下尺寸约为100nm更有利于Cr(VI)的去除。因此,在nZVI载体选择与改性的研究中,应针对黏土的结构性质和目标污染物的化学性质,选择合适的载体,从而开发出具有高性能的黏土负载型nZVI,充分发挥载体自身的优势,达到协同增效的目的。

3 nZVI耦合黏土用于修复污染土壤

污染土壤修复通过物理、化学、生物、电化学等技术,吸收、降解、转移或转化土壤中的污染物,使污染物浓度大幅降低或转化为无害物质的过程。土壤异位修复环境风险低,但成本昂贵,较难修复深层次污染土壤,适用于修复面积小、污染浓度高的表层土。土壤原位修复可对深层土壤污染物就地处置,对土壤结构影响小,但可能会造成二次污染。

寻求或开发一种具有环境风险低、绿色高效的原位修复材料至关重要^[52]。黏土负载型nZVI已大量将其用于修复环境中重金属、有机污染物和无机盐污染物等研究。其修复机制如图2所示。大量研究表明,nZVI耦合黏土后可增强nZVI在土壤中的流动

性和反应活性,且黏土天然易得、不会引入二次污染,在土壤修复领域具有广阔应用前景.

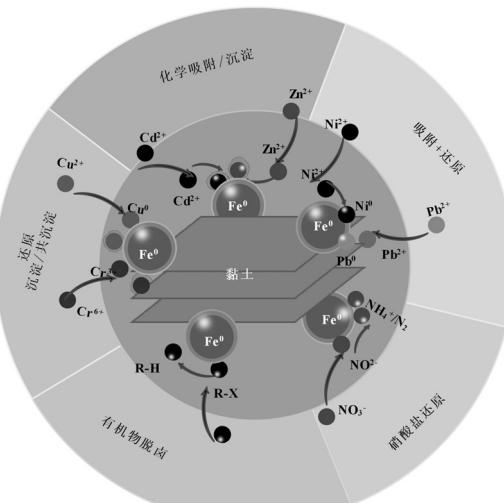


图 2 nZVI 植合黏土修复污染土壤的机制

Fig.2 The schematic diagram of nZVI coupling clay for remediation of polluted soil

3.1 土壤重金属污染

重金属污染物在土壤中移动性差、滞留时间长、难以生物降解,经水、动植物等介质富集传递后最终会危害人类健康.nZVI 对土壤中重金属的去除机制主要与金属离子的标准电极电位有关.常见重金属的标准电极电位如表 4 所示.

表 4 常见重金属离子的标准电极电位

Table 4 Standard electrode potentials of heavy metal ions

金属电极	标准电极电位 E^{θ} (V)
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	-0.44
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1.33
Cu^{2+}/Cu	0.34
Cd^{2+}/Cd	-0.40
Hg^{2+}/Hg	0.796
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$	-0.76
Zn^{2+}/Zn	0.799
Ag^+/Ag	-0.13
Pb^{2+}/Pb	-2.90
Ni^{2+}/Ni	-0.23

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ 的标准氧化还原电位为 -0.44V,对于标准氧化还原电位低于 $E^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)$ 的金属离子,如 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ,主要通过化学吸附去除;对于标准氧化还原电位高于 $E^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)$ 的金属离子,如 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} ,则主要通过还原沉淀的方式去除,而标准电极电势

稍微大于 $E^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)$ 的金属离子,如 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等,主要通过吸附和还原的双重作用去除.

Soliemanzadeh 等^[53]以绿茶提取物为还原剂制备了膨润土负载 nZVI (B-nZVI),nZVI 尺寸为 40~80nm. 土壤试验表明,B-nZVI 显著降低了 Cr(VI) 的可交换态(EX),提高了其 Fe-Mn 氧化结合态(Ox) 和残渣态(RS),B-nZVI 具有更大的应用潜力. 此外,通过研究 B-nZVI 在土壤中的迁移行为,该材料在不同土壤条件下均表现出良好流动性,可与 Cr(VI)/Cr(III) 形成团聚体,有效固定污染物.Xu 等^[54]以有机改性凹凸棒石(ATP)作为载体制备了 nZVI@ATP,研究表明 nZVI 对土壤中重金属 Cd、Cr、Pb 的固化能力提高,生物有效态降低.nZVI 耦合黏土后可克服 nZVI 在土壤修复中的稳定性和流动性差、易聚集等缺点,实现将重金属还原为低毒甚至无毒的价态,并固定化重金属污染物.

3.2 土壤卤代有机物污染

卤代有机污染物主要包括氟代、氯代和溴代污染有机物,其持久性强,生物降解难度大,具有毒性严重危害生态.负载型 nZVI 常用于还原脱氯降解氯代有机污染物.nZVI 耦合黏土的还原脱卤反应主要是通过电子转移或氢还原机制使污染物连续失去卤素原子(如图 2 所示),可用以下方程式表示^[55]:



Sun 等^[40]制备蒙脱土负载 nZVI(MMT-nZVI),证明其可诱导非均相芬顿反应降解土壤中的 2,3,4,5-四氯联苯(PCB67). 反应 80min 对 PCB67 的降解率达 76.38%. 何思莹^[56]合成了高岭土负载硫化纳米零价铁(K@S-nZVI),与 nZVI 和 S-nZVI 相比, K@S-nZVI 活化过硫酸盐降解土壤中十溴联苯醚的效果最好. 这是由于负载和硫化两种改性方法制备的 K@S-nZVI 分散性、稳定性更好,不易氧化团聚.nZVI 耦合黏土可高效降解土壤中卤代有机物,辅以有机助溶剂可以进一步促进 nZVI 对污染物的降解^[57]. 通过就地混合输送试剂,可以克服与地下非均质性污染物的接触问题,nZVI 及改性材料原位降解卤化物的原理如图 3. 土壤原位去除技术对有机改性 nZVI 的应用需注意二次污染问题.

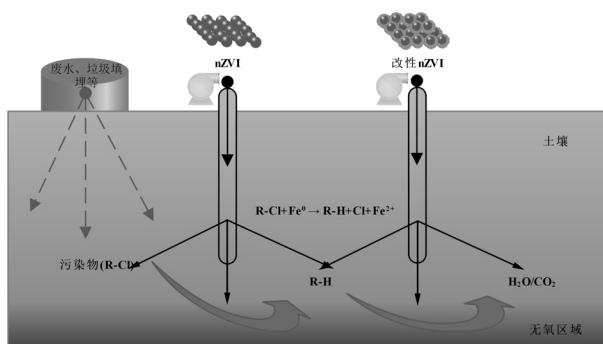


图3 nZVI 及其改性材料对土壤卤化物原位降解技术

Fig.3 In-situ degradation of halogenates by nZVI and its modified materials

3.3 土壤硝酸盐污染

硝酸盐污染(NO_3^-)是土壤中典型的无机污染物之一,通过非生物法的nZVI化学还原硝酸盐是一种有效的修复方法.nZVI耦合黏土还原去除硝酸盐的机理包括电子从nZVI向硝酸盐的定向转移,使硝酸盐转化为低价无机氮,同时nZVI溶解形成可溶性离子产物或不溶性氧化物(如图2)^[58].

Zeng等^[59]在NaY沸石上负载nZVI,当投加量为4g/L,反应6h后,硝酸盐去除率接近100%,且在pH值高达9.0时,去除率也超过了94%.修瑞瑞等^[60]以多孔材料硅藻土作为载体,先利用草酸和壳聚糖对硅藻土进行改性,再制备负载型,得到nZVI呈球形粒径小于100nm,均匀分散的负载型nZVI,对 NO_3^- -N的去除率高于同等条件下nZVI及改性硅藻土的去除率之和.此外,在土壤修复中nZVI不但可通过化学还原作用降解 NO_3^- ,还可与微生物联用或与生物电化学系统耦合,作为电子供体,经过反硝化过程对硝酸盐降解.

3.4 土壤新型污染物

土壤中的新型污染物是目前已明确存在但尚无法律法规和标准予以规定或规定不完善,危害生活和生态环境的污染物.如工业添加剂、杀虫剂、药物和个人护理品等,这类污染物具有引起未知生态毒理效应和人类健康危害的可能性,是目前环境化学领域的研究热点.Liu等^[61]以nZVI降解氯代硝基芳香族抗生素氯霉素(CAP),研究表明其降解过程可分为两个阶段, NO_2 基团中的氧原子被快速还原,随后进行脱氯反应,第一阶段(6min)中CAP的降解率可达97%,并且反应后的CAP溶液抑菌性大大降低.Zhu等^[62]采用nZVI活化过硫酸盐降解滴滴涕

(DDT),认为nZVI活化过硫酸盐后产生大量的硫酸根和羟基自由基,对DDT降解起重要作用,加入乙醇能生成乙醇自由基增强DDT的还原脱氯.

目前以nZVI耦合黏土修复土壤中新型污染物的研究较少.Zhou等^[63]利用nZVI活化过硫酸盐(PDS)降解土壤中的磺胺甲恶唑(SMX).结果表明在不同的土壤中,SMX的降解率分别为87.6%(褐土)、90.6%(黄棕壤)、80.8%(棕壤)、86.5%(黑土)、96.1%(红土).这说明土壤本身的理化性质,如土壤种类、pH值和土壤中有机质(如腐植酸等)也是影响污染物去除的重要因素之一.

3.5 nZVI在土壤修复中的负面效应

nZVI在土壤修复中伴随着理化性质改变,也引发了人们对其毒性的担忧.近年来,关于nZVI对非目标生物生态毒性的研究也越来越多.实验研究发现,nZVI及其改性材料对大肠杆菌有明显的毒性,且未改性nZVI的毒性更大.这是因为nZVI产生的活性氧自由基会破坏大肠杆菌生物膜上的不饱和脂肪酸,引起脂肪过氧化反应^[64].Zhang等^[65]研究发现nZVI对蚯蚓的生长有抑制作用,并且在nZVI降解类二恶英污染物过程中,其抑制作用更明显.其毒性机理是nZVI会使蚯蚓氨基酸和能量代谢紊乱,破坏其三羧酸循环从而抑制了蚯蚓的发育,同时损伤了蚯蚓表皮,增加污染物在蚯蚓体内的积累.

因此,nZVI技术应用于土壤修复时,需对其生物毒性进行深入完整的评估,研究表明改性后的nZVI生物毒性会大大降低^[66].因此,通过nZVI耦合黏土无论对nZVI的稳定化和性能提升,还是降低其生态毒性都有积极作用.目前,尚无报道关于nZVI技术产生严重后果的中毒事件.对nZVI在土壤中的生态毒性、毒阈浓度和毒理学等需进一步深入研究.

4 结论与展望

4.1 不同nZVI/黏土耦合体系的铁含量、比表面积、nZVI尺寸和最大吸附容量之间不存在确切相关性,而黏土矿物的种类及其引申出的吸附性、分散状态、复合状态、抗氧化性、形貌差异是影响复合材料对污染物去除的主要因素.以去除重金属Cr(VI)为例,黏土负载型nZVI的理想载体排序为:凹凸棒石>海泡石>水滑石>高岭石>蒙脱石>蛭石.同一种黏土制备的负载型nZVI,其去除性能受铁含量、

nZVI 尺寸、比表面积共同作用影响,其中铁含量影响效应最大。

4.2 nZVI 与污染物的反应过程涉及氧化、还原、吸附、表面络合、沉淀/共沉淀等过程。黏土负载型 nZVI 注入污染场地的行为机制、对土壤生态系统长期影响的信息还不够充分。以修复土壤 Cr(VI) 污染为例,存在过程不易控制、反应效果难于持久、需多次投加以及生成的 Cr(III) 可能重新转化为 Cr(VI) 而出现再污染风险等问题。因此,实现污染物彻底去除的研究需加强,耦合生物修复法是目前研究较多的解决思路之一。

4.3 黏土负载型 nZVI 的应用研究仍处于实验室阶段,大规模工业合成鲜有报道。降低合成成本,探索大规模、高质量的制备新方法,有助于其修复土壤的工业化应用。另外,多数研究对土壤及土壤污染物的环境行为、影响因素和最终归宿没有进一步了解,包括 nZVI 的生态毒性。应建立一个完整体系来研究黏土负载型 nZVI 在自然环境中的作用机制,以证实在土壤原位修复中的经济环保性。

4.4 目前对于 nZVI 的制备及改进技术趋于成熟,同时 nZVI 耦合黏土材料的研发速度远远快于其实际应用于土壤治理中的进展,因此,需加强黏土/nZVI 耦合技术与土壤修复方法的协同研究,追求低成本、高效率和环境友好的土壤治理思路。

参考文献:

- [1] Wang J L,Bai Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,312:79–98.
- [2] Li Y R, Zhao H P, Zhu L Z. Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review [J]. Science of The Total Environment, 2021,760:143413.
- [3] Sang L,Wang G H,Liu L, et al. Immobilization of Ni (II) at three levels of contaminated soil by rhamnolipids modified nano zero valent iron (RL@nZVI): Effects and mechanisms [J]. Chemosphere, 2021,276: 130139.
- [4] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,267:194–205.
- [5] Mukherjee R,Kumar R,Sinha A, et al. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016,46(5):443–466.
- [6] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,287:618–632.
- [7] Hu P W,Yang H M. Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies [J]. Applied Clay Science, 2013,74(1): 58–65.
- [8] Ezzatahmadi N,Ayoko G A,Millar G J, et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,312:336–350.
- [9] Habish A J,Lazarević S,Janković-Častvan I, et al. Nanoscale zerovalent iron (nZVI) supported by natural and acid-activated sepiolites: the effect of the nZVI/support ratio on the composite properties and Cd²⁺ adsorption [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(1):628–643.
- [10] Zhu F,Li L W,Ma S Y, et al. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,302:663–669.
- [11] Tran M L,Nguyen C H,Tran T T V, et al. One-pot synthesis of bimetallic Pt/nZVI nanocomposites for enhanced removal of oxytetracycline: Roles of morphology changes and Pt catalysis [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020,111: 130–140.
- [12] Su M,Yin W Z,Liu L, et al. Enhanced Cr(VI) stabilization in soil by carboxymethyl cellulose-stabilized nanosized Fe⁰ (CMC-nFe⁰) and mixed anaerobic microorganisms [J]. Journal of Environmental Management, 2020,257:109951.
- [13] Gong K D,Hu Q,Xiao Y Y, et al. Triple layered core-shell ZVI@carbon@ polyaniline composite enhanced electron utilization in Cr (VI) reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(24):11119–11128.
- [14] Garcia A N,Boparai H K,Boer C V d, et al. Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study [J]. Water Research, 2020,170:115319.
- [15] Pang H W,Liu L J,Bai Z, et al. Fabrication of sulfide nanoscale zero-valent iron and heterogeneous Fenton-like degradation of 2,4-Dichlorophenol [J]. Separation and Purification Technology, 2022,285:120408.
- [16] Gao R Q, Hu P W, Dai Y N, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by a novel sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Treatment efficiency, kinetics and mechanisms [J]. Applied Surface Science, 2022,602:154353.
- [17] Li X G,Zhao Y,Xi B D, et al. Removal of nitrobenzene by immobilized nanoscale zero-valent iron: Effect of clay support and efficiency optimization [J]. Applied Surface Science, 2016,370:260–269.
- [18] Wang S S,Zhao M Y,Zhou M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,373:820–834.
- [19] Zhu F,He S Y,Liu T. Effect of pH, temperature and co-existing anions on the Removal of Cr(VI) in groundwater by green synthesized nZVI/Ni [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,163:544–550.
- [20] Jia Y T,Hu F,Lv Y C, et al. Biominerization of 2'2'4'4'-Tetrabromodiphenyl ether in a *Pseudomonas putida* and Fe/Pd

- nanoparticles integrated system [J]. Chemosphere, 2019,221:301–313.
- [21] Chen L S,Ni R,Yuan T J, 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.
- [22] Kumari B, Dutta S. Integrating starch encapsulated nanoscale zero-valent iron for better chromium removal performance [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020,37:101370.
- [23] Sewwandi K A H S, Nitisoravut R. Nano zero valent iron embedded on chitosan for enhancement of biohydrogen production in dark fermentation [J]. Energy Reports, 2020,6:392–396.
- [24] Wang W,Li S L,Lei H, et al. Enhanced separation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) using polyacrylamide: Performance, characterization and implication [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,260:616–622.
- [25] Wu G C,Kong W J,Gao Y, et al. Removal of chloramphenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate: Performance, salt resistance, and reaction mechanisms [J]. Chemosphere, 2022,286:131876.
- [26] Li R, Li Q, Zhang W, et al. Low dose of sulfur-modified zero-valent iron for decontamination of trace Cd(II)-complexes in high-salinity wastewater [J]. Science of The Total Environment, 2021,793:148579.
- [27] Mortazavian S, An H, Chun D W, 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.
- [28] Fan J,Chen X,Xu Z B, et al. One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: Arsenic immobilization associated with iron transformation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,398:122901.
- [29] Zhang X,Lin S,Chen Z L, et al. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism [J]. Water Research, 2011,45(11):3481–3488.
- [30] Xu J L,Li Y L,Jing C, et al. Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014,299:329–336.
- [31] Wu J X,Wang B,Blaney L, et al. Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organo-montmorillonite supported nano-zero valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,361:99–108.
- [32] Baldermann A, Kaufhold S, Dohrmann R, et al. A novel nZVI-bentonite nanocomposite to remove trichloroethylene (TCE) from solution [J]. Chemosphere, 2021,282:131018.
- [33] Wang Q, Song X, Tang S Y, et al. Enhanced removal of tetrachloroethylene from aqueous solutions by biodegradation coupled with nZVI modified by layered double hydroxide [J]. Chemosphere, 2020,243:125260.
- [34] 庞宏伟,唐昊,王佳琦,等.三元水滑石负载的硫化纳米零价铁对铀的高效去除与机理研究 [J]. 无机材料学报, 2020,35(3):381–389.
- Pang H W, Tang H, Wang J Q, et al. Ternary layered double hydroxide supported sulfide nZVI: efficient U(VI) elimination and mechanism [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020,35(3):381–389.
- [35] Zhang W Y,Qian L B,Ouyang D, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization [J]. Chemosphere, 2019,221:683–692.
- [36] Ding C X,Xiao S J,Lin Y J, et al. Attapulgite-supported nano-Fe⁰/peroxydisulfate for quinolone removal: Performance, mechanism and degradation pathway [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,360:104–114.
- [37] 徐海玉,张明青,陈翌昱.有机凹凸棒石负载纳米零价铁去除水中六价铬 [J]. 中国环境科学, 2019,39(12):5079–5084.
- Xu H Y, Zhang M Q, Chen Y Y. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using organically modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. China Environmental Science, 2019,39(12):5079–5084.
- [38] Lin J J, Sun M Q, Liu X W, et al. Functional kaolin supported nanoscale zero-valent iron as a Fenton-like catalyst for the degradation of Direct Black G [J]. Chemosphere, 2017,184:664–672.
- [39] 刘柳,胡佩伟,高润琴,等.纳米零价铁强化高岭石去除水中Cr(VI)及机制研究 [J]. 硅酸盐通报, 2021,40(5):1529–1535.
- Liu L, Hu P W, Gao R Q, et al. Removal of chromate(vi) from water using kaolinite enhanced by nano-zero-valent iron and its mechanism [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2021,40(5):1529–1535.
- [40] Sun Y M, Feng L,Yang L. Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,406:124305.
- [41] 胡六江,李益民.有机膨润土负载纳米铁去除废水中硝基苯 [J]. 环境科学学报, 2008,(6):1107–1112.
- Hu L J, Li Y M. Removal of nitrobenzene from synthetic waste water by nanoscale zero-valent iron supported on organobentonite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008,(6):1107–1112.
- [42] Li Q,Wang H H,Chen Z S, et al. Adsorption-reduction strategy of U(VI) on NZVI-supported zeolite composites via batch, visual and XPS techniques [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021,339:116719.
- [43] Zhao R R, Zhou Z M, Zhao X D, et al. Enhanced Cr(VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2019,218:458–467.
- [44] Ma B, Yao J, Chen Z H, et al. Superior elimination of Cr(VI) using polydopamine functionalized attapulgite supported nZVI composite: Behavior and mechanism [J]. Chemosphere, 2022,287:131970.
- [45] Zhang W Y, Qian L B, Ouyang D, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization [J]. Chemosphere, 2019,221:683–692.
- [46] 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.
- [47] Shi L N, Zhang X, Chen Z L. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Water Research, 2011,45(2):886–892.
- [48] Yang J, Wang S Q, Xu N, et al. Synthesis of montmorillonite-

- supported nano-zero-valent iron via green tea extract: Enhanced transport and application for hexavalent chromium removal from water and soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,419:126461.
- [49] Zhang Y Y, Jiang H, Zhang Y, et al. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,229:412–419.
- [50] Sheng G D, Hu J, Li H, et al. Enhanced sequestration of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron supported on layered double hydroxide by batch and XAFS study [J]. *Chemosphere*, 2016,148:227–232.
- [51] Wang C, Xu Z, Ding G, et al. Comprehensive study on the removal of chromate from aqueous solution by synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016,57(11):5065–5078.
- [52] 徐雷,代惠萍,魏树和.淋洗剂在重金属污染土壤修复中的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(11):5237–5244.
- Xu L, Dai H P, Wei S H. Advances of washing agents in remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(11):5237–5244.
- [53] Soliemanzadeh A, Fekri M. The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): Effect of relative parameters and soil experiments [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239:60–69.
- [54] Xu C B, Qi J, Yang W J, et al. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,686: 476–483.
- [55] Li Q, Chen Z S, Wang H H, et al. Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,792:148546.
- [56] 何思莹.高岭土负载硫化纳米零价铁激活过硫酸盐去除电子垃圾拆解地土壤中的十溴联苯醚 [D]. 太原:太原理工大学, 2019.
He S Y. Degradation of decabromodiphenyl ether in the soil of e-waste dismantling site by activating persulfate using kaolin supported-modified nanoscale zero-valent iron [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [57] Yu K, Sheng G D, McCall W. Cosolvent effects on dechlorination of soil-sorbed polychlorinated biphenyls using bentonite clay- templated nanoscale zero valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(23):12949–12956.
- [58] Liu Y, Wang J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 671:388–403.
- [59] Zeng Y B, Walker H, Zhu Q Z. Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,324:605–616.
- [60] 修瑞瑞,何世颖,宋海亮,等.改性硅藻土负载纳米零价铁去除水中硝酸盐氮 [J]. *化工学报*, 2016,67(9):3888–3894.
- Xiu R R, He S Y, Song H L, et al. Removal of nitrate nitrogen by nanoscale zero-valent iron supported on modified diatomite [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016,67(9):3888–3894.
- [61] Liu X, Cao Z, Yuan Z L, et al. Insight into the kinetics and mechanism of removal of aqueous chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,334:508–518.
- [62] Zhu C Y, Fang G D, Dionysiou D D, et al. Efficient transformation of DDTs with persulfate activation by zero-valent iron nanoparticles: A mechanistic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,316: 232–241.
- [63] Zhou Z, Ma J, Liu X T, et al. Activation of peroxydisulfate by nanoscale zero-valent iron for sulfamethoxazole removal in agricultural soil: Effect, mechanism and ecotoxicity [J]. *Chemosphere*, 2019,223:196–203.
- [64] Xue W J, Huang D L, Zeng G M, et al. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review [J]. *Chemosphere*, 2018,210: 1145–1156.
- [65] Zhang F, He M Y, Zhang C L, et al. Combined toxic effects of dioxin-like PCB77 with Fe-based nanoparticles in earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,766:144347.
- [66] Zhou L, Thanh T L, Gong J Y, et al. Carboxymethyl cellulose coating decreases toxicity and oxidizing capacity of nanoscale zerovalent iron [J]. *Chemosphere*, 2014,104:155–161.

作者简介: 胡佩伟(1983-),男,湖南双峰人,副教授,博士,主要从事材料及环境矿物学的研究.发表论文 30 余篇.