

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.04.002

谢剑雄, 钟杰, 韦行, 等. 改性纳米零价铁用于水土环境重金属污染修复的研究进展. 土壤, 2024, 56(4): 697–710.

改性纳米零价铁用于水土环境重金属污染修复的研究进展^①

谢剑雄^{1,2}, 钟杰², 韦行², 黄玲², 孙梦强², 陈志良^{1,2*}

(1 中国环境科学研究院, 北京 100020; 2 广东省农田重金属污染土壤治理与修复工程技术研究中心, 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510535)

摘要: 重金属污染因具有生物累积性和毒性而威胁人类健康。纳米零价铁(nZVI)因其优异的重金属去除能力而被广泛应用于水土环境重金属污染修复, 但因其易团聚、易氧化、易钝化、电子选择性差等缺点而限制了实际应用。本文通过总结 nZVI 的不同改性方法及其理化性质的影响, 综述了改性 nZVI 对重金属的反应机理及在土壤环境中应用的影响因素, 从材料优化改性角度提升 nZVI 的分散性、比表面积和电子传递效率等, 实现对重金属的高效去除。同时, 本文指出了 nZVI 在修复水土环境重金属中存在的问题, 并对 nZVI 在土壤和水体污染修复的研究中面临的挑战进行了展望, 为 nZVI 合成改性及应用提供思路。

关键词: 纳米零价铁; 重金属; 改性; 反应机理; 电子传递; 协同作用

中图分类号: X53 文献标志码: A

Modified Nanoscale Zero-valent Iron for Remediation of Heavy Metal Contamination in Soil and Water Environments: A Review

XIE Jianxiong^{1,2}, ZHONG Jie², WEI Hang², HUANG Ling², SUN Mengqiang², CHEN Zhiliang^{1,2*}

(1 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100020, China; 2 Guangdong Engineering Technology Research Center of Heavy Metal Pollution Control and Restoration in Farmland Soil, South China Institute of Environmental Science, MEE, Guangzhou 510535, China)

Abstract: Heavy metal pollution threatens human health due to its bioaccumulation and toxicity. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) is widely used for heavy metal pollution remediation in soil and water environments due to its excellent heavy metal removal ability. But its disadvantages, such as easy agglomeration, oxidation, passivation, and poor electroneutrality, limit its practical application. In this paper, by summarising the different modification methods of nZVI and their effects on the physicochemical properties, the reaction mechanism of modified nZVI on heavy metals and the influencing factors of its application in soil environment were reviewed, and the dispersibility, specific surface area and electron transfer efficiency of nZVI were enhanced from the perspective of optimised modification of the material to achieve the high efficiency of heavy metal removal. Meanwhile, this paper pointed out the problems of nZVI in remediation of heavy metals in aqueous soil environments, and looked forward to the challenges faced by nZVI in the study of soil and water pollution remediation, providing ideas for the synthetic modification and application of nZVI.

Key words: Nanoscale zero-valent iron; Heavy metals; Modified; Reaction mechanism; Electron transport; Synergistic effect

近几十年来, 由于冶炼、采矿、工业废水和固体废物排放、农药施用和灌溉等人类活动, 重金属排放量不断上升^[1-2]。重金属因其生物累积性和毒性而对人类具有潜在风险^[3-4]。研究人员致力于开发高效、低成本的修复技术(如电化学、生物降解、吸附、高

级氧化和还原等)^[5-8], 用于地下水、废水和土壤中的重金属污染修复。

在诸多修复技术中, 纳米零价铁(nZVI)因对重金属具有优异的吸附和去除能力而备受关注。nZVI 具有比表面积大、电子密度多、颗粒尺寸小和表面活性

①基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U22A20606, 42377262)、广西重点研发计划项目(桂科 AB24010113)和乡村振兴战略专项资金省级项目(2023KJ471)资助。

* 通讯作者(chenzhiliang@scies.org)

作者简介: 谢剑雄(2001—), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 主要从事农田土壤重金属污染修复研究。E-mail: 2960028925@qq.com

位点丰富等特点,而且价格低廉、反应灵敏且对环境无害^[9-10]。但是,nZVI在实际使用中存在易团聚、易氧化、易钝化、电子选择性差等问题,使其对重金属的去除能力迅速下降^[11-13]。为了提高nZVI的综合性能,研究人员开发了一系列nZVI改性方法,包括硫化改性、表面改性、双金属改性和多孔材料负载等,通过改善nZVI的流动性、稳定性或减少副反应等措施,从而实现对重金属的高效去除。此外,目前改性nZVI对水土环境重金属修复的研究主要集中于单一金属污染体系,而实际环境中存在多金属同时污染。因此,厘清不同nZVI改性方法对其理化性质的影响及作用机理,提高对重金属去除过程的认识,是实现nZVI在环境中应用的研究重点和难点。本文综述了近年来使用改性nZVI修复水土环境重金属污染的研究,归纳了不同的nZVI改性方法及其理化性质的影响、改性nZVI与重金属的反应机理、改性nZVI对单一/多金属污染体系的修复效果以及在土壤环境中应用的影响因素等,并提出了现阶段研究存在的不足,对nZVI在土壤和水体污染修复中的未来研究方向进行展望。

1 纳米零价铁的改性方法

nZVI是一种环境友好型材料^[9-10],因其可控的粒径、高反应性和丰富的表面反应位点,已成功用于处理水溶液中的各种金属离子(如Pb(II)、Zn(II)、As(III)、Cr(VI)、As(V)、Cu(II)和Cd(II)等)^[14]。nZVI具有核壳结构,金属铁核被一层薄薄的铁氧化物/氢氧化物包裹,这两种纳米组分具有协同作用^[15]。金属铁核能有效将水中的重金属还原为不溶性金属沉淀,并能将重金属吸附和固定在铁氧化物/氢氧化物外壳表面^[15]。与其他纳米材料相比,铁和氧化铁具

有成本低、毒性低、易于制备和改性的特点。nZVI去除重金属的优势主要体现在以下3个方面:①核壳结构为与反应物的相互作用提供了更多机会,壳层可以吸附重金属离子,此外,还可以对壳层进行化学修饰或功能化改性,以增加材料性能;②nZVI材料粒径可控,能够进入常规技术难以到达的含水层,其在受污染的土壤和地下水的原位修复方面具有独特的应用前景;③nZVI生产应用成本低,目前已有大量公司进行nZVI的大规模生产,nZVI的市场售价约为17 000~27 000元/kg(受订购产品的种类、数量和运输成本影响),相比于其他高吸附性能纳米材料(如纳米石墨烯(约116 000元/kg)和碳纳米管(约38 500元/kg),nZVI的价格相对较低。此外,具有磁性的纳米铁可以回收利用,避免二次污染,降低成本。通过对nZVI壳层进行改性能提升对重金属的去除效率,进一步降低成本。程祺^[16]计算了nZVI、硫化纳米零价铁(S-nZVI)、无定型纳米零价铁(A-nZVI)和氨基功能化磁性金属有机骨架(MIL-101(Cr)-NH₂/MnFe₂O₄)4种不同吸附剂材料处理Sb(III)的成本,各材料对应的合成成本分别为8 397、7 570、9 486和750元/kg,根据不同材料对Sb的去除容量以及回收率计算得到去除1 kg Sb的成本分别为91 974、16 276、5 729和6 676元。可以看出,由于nZVI改性方法的改变,材料的合成成本有所变化,但改性后材料性能的提升大大降低了应用成本。

此外,nZVI材料在同时处理重金属和有机污染方面表现出了优异的性能^[17]。因此,nZVI技术在环境应用方面非常有前景。尽管nZVI能够有效地去除污染物,但由于nZVI本身的一些缺陷,需要通过改性解决。纳米零价铁常见的改性方法主要有硫化改性、表面改性、双金属改性及多孔材料负载等(图1)。

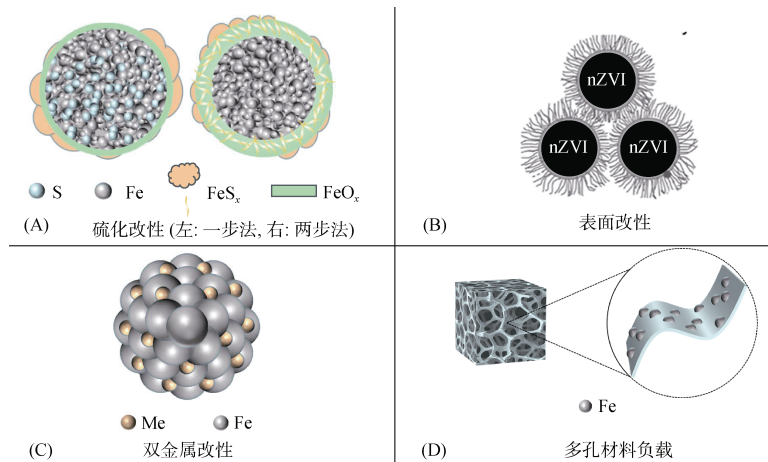


图1 nZVI的常见改性方法

Fig. 1 Common modification methods for nZVI

1.1 硫化改性

硫化纳米零价铁(S-nZVI)比 nZVI 具有更大的比表面积和更强的还原能力,在重金属修复领域引起了广泛关注。目前,常用的硫化方法是水相沉淀合成法。该方法通过铁盐与强还原剂(NaBH_4)在水相中发生沉淀反应合成 nZVI,并通过添加硫化剂在 nZVI 表面生成 FeS_x 来制备 S-nZVI。常用的硫化剂包括 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ^[12]。水相合成方法可分为一步法和两步法,一步法是先将硫化剂与硼氢化钠混合,然后滴加到 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的水溶液中;而两步法是先合成 nZVI,然后使用硫化剂对 nZVI 进行硫化处理。

如图 1A 所示,在一步法中,铁还原与硫化同时进行,在此过程中 S 可以直接参与结合到 nZVI 整体中;而在两步法中,硫化是在已合成的 nZVI 表面上发生的,改性后 nZVI 中的 S 主要集中在 nZVI 的外层。因此,一步法合成的 S-nZVI 一般具有更高的硫化程度,最终产生的硫化颗粒更大且 S 元素分布更均匀^[18]。而两步法对 nZVI 的改性程度较低,硫化仅在 nZVI 的外层区域发生作用,导致其粒径和聚集性与 nZVI 类似。

硫化改性对 nZVI 反应性的提升主要是基于对 nZVI 导电性、疏水性和稳定性的增强。与未改性的 FeO_x (2.2 ~ 2.4 eV)相比,硫化引入的 FeS_x 具有更低的带隙($\text{FeS}=0.10$ eV, $\text{FeS}_2=0.95$ eV),这有利于电子从 nZVI 转移到目标污染物^[13-19]。在一步硫化法中,硫化与 Fe 的还原同时进行,使得 S 充分参与到 Fe^0 晶体结构中,形成 Fe-S 类合金化合物。这会破坏 Fe^0 的晶体结构,导致晶格常数增大,原子间距减小^[20],从而降低电子转移阻力,提高污染物的去除效率。相较于 FeO_x , S-nZVI 表面的 FeS_x 会增加表面疏水性,从而减少与水分子的相互作用^[21]。此外,通过增加静电斥力、空间排斥力以及削弱磁吸引力等作用,硫化改性可以减少 nZVI 颗粒的聚集现象。硫化改性还可以提高 nZVI 的电子选择性,降低副反应析氢反应(HER)的发生,从而减缓 nZVI 的老化。研究表明,HER 主要发生在 FeO_x 上,而 FeS_x 会阻断 H_2O 进入 Fe^0/FeO_x 位点,降低 HER 反应的发生,提高 nZVI 电子选择性^[22]。

1.2 表面改性

nZVI 在实际使用中存在分散迁移能力差的问题,这是由于原始的 nZVI 之间范德华力较弱而磁性强,导致 nZVI 快速团聚^[23],从而限制了其在水中与重金属离子等污染物的相互作用。为了提高 nZVI 在水介质中的分散和迁移能力,可通过表面化学修饰或

添加稳定剂来改善其性能。如图 1B 所示,改性材料包裹在 nZVI 表面,材料表面官能团之间的空间位阻及静电斥力会显著增加颗粒的分散性。为了克服颗粒团聚现象,研究人员尝试在 nZVI 颗粒表面涂覆具有静电排斥或空间稳定等性能的介质材料,如壳聚糖、鼠李糖脂和羧甲基纤维素(CMC)等。

通过引入改性剂或稳定剂,可以改善 nZVI 表面的含氧官能团,引入环氧化物、羟基和羧基。这些经过表面改性引入的含氧官能团可作为重金属离子预富集和去除的吸附剂,与重金属离子形成强络合物,为反应创造有利条件。Huang 等^[24]采用淀粉和羧甲基纤维素对 nZVI 进行改性,在增强 nZVI 流动性的同时也提高了 Cd(II) 与材料表面的络合效果。淀粉和羧甲基纤维素可充当多齿配体,与 nZVI 形成强配位键结合在其表面上,以克服 nZVI 之间的范德华力或磁力的吸引力。Xue 等^[25]以鼠李糖脂为稳定剂成功合成了一种涂覆型 nZVI,鼠李糖脂对 Cd 和 Pb 有良好的络合能力,改性 nZVI 能够有效地将污染沉积物中不稳定的 Cd 和 Pb 转化为稳定的形态,使得 Cd 和 Pb 的最大残留百分率分别提高了 56.40% 和 43.10%。

1.3 双金属改性

双金属改性是一种通过将 nZVI 与其他金属结合来增强反应活性的改性方法(图 1C)。在掺杂后的材料中,Fe 与其他金属之间形成原电池,增强了电子转移效率,并显著增强了材料的反应活性^[26]。Wang 等^[27]通过在 nZVI 中掺杂 Cu 形成 Fe/Cu 双金属体系, Cu^0 和 Fe^0 通过原电池效应加快了 Fe^0 腐蚀速率,并提高了 nZVI 的还原活性。常用于双金属改性的金属包括钯(Pd)、铂(Pt)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)等,这些掺杂的金属可以作为催化剂,提高 nZVI 的脱氢能力。

此外,金属掺杂的 nZVI 还可以减少聚集并增强 nZVI 对重金属污染物的反应活性。Guo 等^[28]以硅基介孔分子筛 MCM-41 作为骨架支撑 Fe/Cu 双金属用于水中 Cr(VI) 的去除,Cu 作为催化剂加速 Fe(II) 形成,从而促进电子传递,将 Cr 还原为 FeCr_2O_4 和 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 的形式析出。虽然双金属改性 nZVI 能够有效去除重金属污染物,但掺杂的金属价格昂贵,导致双金属改性成本过高,限制其广泛应用。此外,掺杂的金属可能存在二次污染问题。Kim 等^[29]研究了 Fe/Cu 双金属纳米颗粒(Fe/Cu-NPs)对大肠杆菌和 MS_2 噬菌体(细菌和病毒病原体的替代品)的杀菌作用,与单金属纳米颗粒(即 Fe-NPs 和 Cu-NPs)相比,

Fe/Cu-NPs 表现出协同增强的灭活大肠杆菌和 MS₂ 的活性。因此, 后续双金属改性 nZVI 的研究应该关注低成本的双金属改性 nZVI 合成技术或者双金属改性 nZVI 的有效回收, 以及双金属改性 nZVI 的生态毒性。

1.4 多孔材料负载

在 nZVI 的应用中, 常使用多孔材料作为载体来负载 nZVI(图 1D)。研究人员将 nZVI 固定在多孔支撑材料上, 可以有效抑制聚集现象, 并为 nZVI 提供稳定的负载位点。同时, 多孔材料的使用还能提高材料的比表面积, 促进污染物的去除。

目前常用的负载材料主要包括碳材料和黏土材料等, 其中, 碳材料因具有高比表面积、高孔隙度、良好的吸附能力以及环境友好性等特点而备受关注, 主要有活性炭、生物质炭以及石墨烯等^[30]。Liu 等^[31]利用稻壳作为还原剂和载体合成了稻壳生物质炭负载纳米零价铁(nZVI-RBC), 并成功地去除了土壤渗滤液中的 Cr(VI); 在 120 min 内, 土壤渗滤液中浓度为 62.4 mg/L 的 Cr(VI) 被完全清除, 土壤中不再有 Cr(VI) 的溶出。黏土材料也被广泛用作负载材料, 相较于生物质炭, 它们具有更高的机械强度和化学稳定性。黏土矿物可以增加 nZVI 颗粒的反应活性位点, 常见的有膨润土、高岭石和沸石等。Ainiwaer 等^[32]利用海泡石负载纳米零价铁有效提高了对 As(III) 和

Cd(II) 的吸附性能, 由于负载材料具备较大比表面积及优良的物理化学稳定性, 几乎可以与其他任何改性方式结合使用。

总体而言, 不同改性方法均有助于提升 nZVI 对重金属污染物的去除性能。硫化改性在 nZVI 表面形成 FeS_x, 提高了 nZVI 的导电性、疏水性及稳定性。表面改性通过在 nZVI 表面引入官能团和稳定剂, 增加吸附位点, 提升材料的吸附性能; 同时, 引入的官能团之间的空间位阻和静电斥力可以提高材料的空间稳定性。双金属改性通过掺杂具有较高氧化还原电位的金属, 与 Fe 形成原电池促进电子传递, 从而提高了 nZVI 的反应活性。多孔材料负载为 nZVI 提供稳定的活性位点, 抑制颗粒团聚, 并且增加了材料的比表面积和吸附性能。但不同的 nZVI 改性方法也存在一定的缺点。表 1 展示了纳米零价铁改性方法的优缺点。

2 改性纳米零价铁与重金属之间相互作用机制

nZVI 在重金属去除过程中可能发生吸附、共沉淀、络合、离子交换、静电相互作用以及氧化还原等多种反应。总的来说, nZVI 与重金属的相互作用机制主要包括吸附、还原、氧化、沉淀和共沉淀过程, 如图 2 所示。

表 1 nZVI 改性方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of nZVI modification methods

改性方法	优点	缺点
硫化改性	疏水性强、稳定性强、生物毒性低	合成方法复杂, 硫化效果不稳定
表面改性	空间位阻强、粒径小、分散性好	无法重复使用, Fe 易浸出
双金属改性	反应活性高、不易钝化	成本高、有二次污染、加速腐蚀
多孔材料负载	稳定性强、吸附性强、适用性广	粒径大、难回收

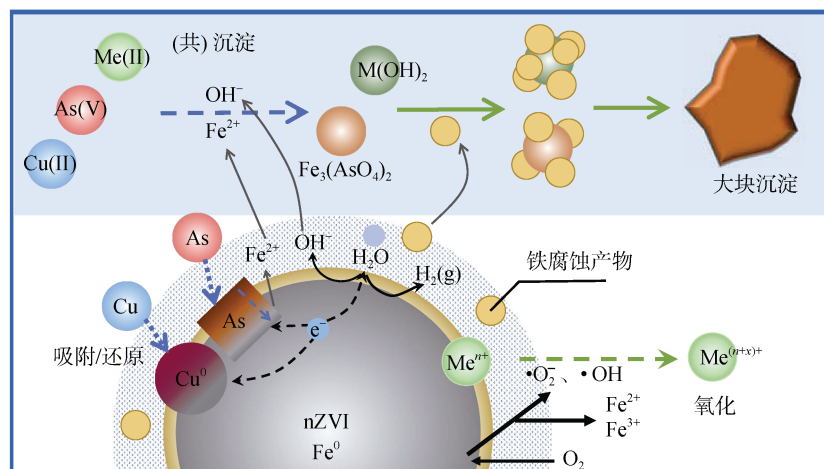


图 2 nZVI 去除重金属机理^[33]

Fig. 2 Mechanism of heavy metal removal by nZVI

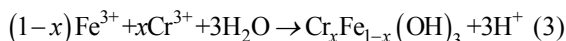
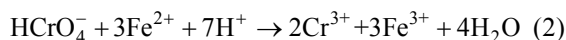
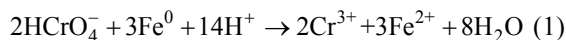
2.1 吸附作用

nZVI 具有典型的壳核结构, 其表面形成的 Fe 的氧化物或氢氧化物为重金属离子提供了丰富的吸附位点, 增强了对重金属离子的吸附能力。因此, 吸附机制被认为是 nZVI 去除重金属离子的重要反应过程, 并被广泛用于解释对多种重金属离子(如 Cu、Cr、Cd、Pd、As 和 Hg 等)的去除过程。

不同改性措施能够增强 nZVI 的吸附能力, 其中, 最直接有效的方法是将 nZVI 负载在各种多孔材料上, 由于这些负载材料具有高比表面积和丰富的官能团, 可提供更多的吸附位点以稳定提升 nZVI 材料对重金属离子的吸附能力。以碳基材料为例, 经过改性后的碳基负载 nZVI 相较于原始 nZVI 吸附能力显著提升。Li 等^[34]研究了石墨烯负载纳米零价铁(nZVI/rGOs)对 Cd(II) 的去除效果, 发现改性后 nZVI/rGOs 对 Cd(II) 具有更高的去除量(425.72 mg/g); XPS 表征结果表明, 除 Cd(II) 外, 未观察到其他形态的 Cd 存在, 因此对于去除量的提升主要归因于吸附作用的增强。此外, 表面改性引入的各种改性剂或稳定剂, 其表面具有羟基、羧基、磷酸基等多种官能团, 可提供更多吸附位点^[24-25]; 硫改性使得硫铁化合物形成在 nZVI 外壳上, 也在一定程度上促进了吸附作用^[35]。

2.2 还原作用

对于多价态的重金属离子(Cr、Pb、Sb、Cu 和 V 等), 还原作用是另一个需要考虑的机制。作为电子供体, Fe⁰ 能够直接将重金属离子还原。在重金属离子还原过程中存在多个步骤。以 Cr(VI) 为例, Fe⁰ 能够通过直接供给电子将 Cr(VI) 还原, Cr(VI) 被转化为 Cr(III); 同时产生的 Fe²⁺ 也能够将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 随后 Cr(III) 会与 Fe²⁺ 氧化生成的 OH⁻ 和 Fe³⁺ 结合, 形成 Cr(OH)₃ 和 Fe-Cr 配合物沉淀在 nZVI 表面^[36], 如式(1)~(3)。

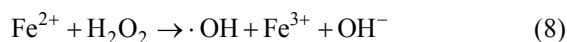
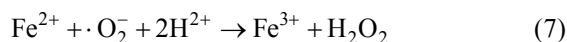
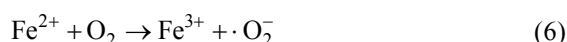
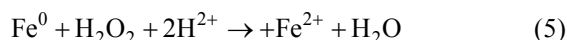
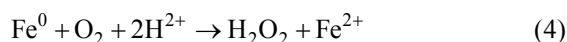


改性可以增强 nZVI 的还原能力。具有 Fe⁰ 内核和 FeS_x 外壳的 S-nZVI, 其内核仍然可作为电子供体, 而 FeS_x 外壳则是一种高效的电子导体, 有助于将电子从 Fe⁰ 内核传导至 S-nZVI 表面, 进而将电子传递给污染物并将其还原。此外, 硫化改性通过增强 nZVI 电子选择性及疏水性, 减少与水的析氢副反应(HER)的发生, 从而间接提升 nZVI 对重金属离子的还原能力。碳基材料作为 nZVI 的载体, 其本身具有良好导

电性, 如碳纳米管、活性炭和石墨等^[37], 可促进电子从 Fe⁰ 向目标污染物转移。石墨烯材料具有较大的共轭结构, 改性后 Cr(VI) 与 nZVI/rGOs 之间的电子传递效率得到了提高, 从而加速 Cr(VI) 的还原^[38]。另外, 双金属改性也能提高 nZVI 的还原能力, 通过在 nZVI 中掺杂其他金属材料, 可以有效提高其反应活性, 加快还原速度^[26]。

2.3 氧化作用

在有氧体系中, nZVI 能够与分子氧发生反应, 产生活性氧物种(ROS), 氧化降解污染物。其中, 主要生成的 ROS 为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[39], 其反应机理如式(4)~(8)。

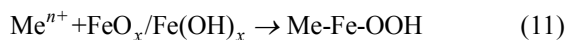
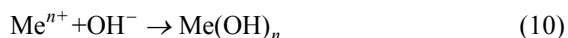


在反应过程中, Fe⁰ 会被氧化为铁离子(Fe²⁺、Fe³⁺)并进一步生成铁衍生物。同时, 在氧化过程中还会生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、H₂O₂ 和 $\cdot\text{OH}$ 等多种活性氧物种, 这些有利于金属离子的氧化。对于 As、Sb 这类在低价态毒性更强的金属元素而言, 氧化作用是重要的毒性去除机制^[40]。在氧化过程中, 同时还可能发生吸附、络合和还原等反应。一般地, 通过某些改性措施来提高 nZVI 对重金属离子吸附或络合能力, 从而提高金属离子与材料的接触效率, 能够间接提升 nZVI 的氧化能力。还可以通过提高材料的电子传递效率, 加速 Fe⁰ 与水中分子氧的反应, 并产生更多的活性氧物种, 从而提高其氧化能力。Chi 等^[41]研究了石墨负载的 S-nZVI@GO 对 Sb(III) 的去除作用, 研究表明, 这些材料对 Sb(III) 均具有显著的去毒效果。S-nZVI 能够生成更多的羟基自由基并将 Sb(III) 氧化为 Sb(V), 使 Sb(III) 的氧化速率比原始 nZVI 提高了 2.3 倍^[40]。对 Sb(III) 氧化能力的提升归因于负载材料以及硫化对电子转移能力的提升而促进了芬顿反应进行^[40-41]。此外, 结合高级氧化技术能进一步提高 nZVI 的氧化性能。Kang 等^[42]研究了 nZVI 结合过硫酸盐(PS)、过氧单硫酸盐(PMS)和过氧化氢(HP)对 As(III) 的去除效果, 发现在反应中 Fe⁰ 与溶液生成各类活性氧物质($\cdot\text{OH}$ 、SO₄⁻), 部分 As(III) 被氧化成 As(V), 从而降低其毒性。

2.4 沉淀与共沉淀作用

与 Fe²⁺/Fe⁰ 标准电极电位相近的重金属不易在

nZVI 表面发生氧化还原反应, 重金属离子除了被 nZVI 吸附外, 还会与 nZVI 表面的 OH⁻ 或铁氧化物或氢氧化物结合形成沉淀, 如式(10)~(11)。



沉淀与共沉淀作用是一种重要的重金属固定机制。Xie 等^[43]在研究中指出, 对于 nZVI 固定 Cr 的过

程, 主要通过表面结合的 Cr(III) 和 Cr(VI) 与 Fe(III) 或 Fe(II) 发生共沉淀反应, 并在 nZVI 表面形成铁氧/氢氧化物。与氢氧化物沉淀相比, nZVI 硫改性可使得沉淀作用更容易发生, 大部分重金属硫化物的溶解度更低(表 2), 因此水体中的重金属离子更容易与硫改性引入的硫离子形成难溶的金属硫化物沉淀。

表 2 不同金属氢氧化物、硫化物溶度积常数
Table 2 Solubility product constants of different metal hydroxides and sulfides

金属	$K_{sp}(\text{OH}^-)$	$K_{sp}(\text{S}^{2-})$	金属	$K_{sp}(\text{OH}^-)$	$K_{sp}(\text{S}^{2-})$
Ni	1.6×10^{-16}	3×10^{-21}	Hg	-	6.44×10^{-53}
Co	2.5×10^{-16}	5×10^{-22}	Ag	2.0×10^{-8}	6.3×10^{-50}
Zn	4.5×10^{-17}	2.5×10^{-22}	Cu	5.66×10^{-20}	1.27×10^{-36}
Cd	2.0×10^{-14}	1.0×10^{-28}	Pb	1.43×10^{-20}	9.0×10^{-29}

实际上, 大多数重金属的去除都涉及到吸附、氧化、还原、沉淀以及共沉淀等多个步骤, nZVI 对于不同重金属离子的去除机制差异主要在于氧化还原反应。一般地, 标准电极电位高于 Fe²⁺/Fe⁰ 的重金属易被还原, 标准电极电位低于 Fe²⁺/Fe⁰ 的重金属易被氧化。而对于氧化还原反应后的金属离子以及电极电位与 Fe²⁺/Fe⁰ 相近的重金属, 则通过吸附、沉淀以及共沉淀作用被固定在 nZVI 表面。通过改性增加 nZVI 的比表面积和吸附位点数量, 从而提高材料对金属离子的吸附性能。通过改性还能提高材料的导电性, 促进电子传递到目标污染物, 进而使其还原能力增强。此外, 电子传递效率的提升还能加速 Fe⁰ 与水中分子氧反应, 产生更多的活性氧物种, 提高氧化能力。

3 改性纳米零价铁用于去除水中重金属的研究

3.1 改性纳米零价铁去除单一金属污染效果

nZVI 因表面容易钝化而影响对重金属的去除效果。在实际水体中, 通过硫化改性产生的 FeS 具有更强的导电性和电负性, 并且适当厚度的 FeS 外层可加速电子传递, 促进重金属离子吸附与还原^[44]。此外, 大多数金属离子对 S 的亲合力较强且形成的金属硫化物沉淀溶解度较低。Liu 等^[40]研究 S-nZVI 对 Sb(III) 的去除机理发现, S-nZVI 外层 FeS 可活化 H₂O₂ 产生大量的·OH, 将 Sb(III) 快速氧化为 Sb(V); 其次, S/S²⁻ 的一般氢电极电位(0.476 V)低于 Fe³⁺/Fe²⁺(0.700 V), 故表面 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环被加快, 从而进一步提高了芬顿反应效率。

在 nZVI 表面引入官能团及稳定剂, 可以改变 nZVI 表面的电荷, 从而增强分子之间的静电斥力并减少它们的聚集。Hu 等^[45]使用氢氧化铝/聚丙烯酸(Al(OH)₃/PAA)杂化层涂覆 nZVI, 使 nZVI 粒子对 Cr(VI) 的还原能力从 49.4 mg/g 提高到 92.6 mg/g。涂层表面的电荷产生静电斥力从而阻碍了粒子的聚集, 并保持了 nZVI 的反应性。表面羧基可以结合 Cr(III) 离子, 并抑制氢氧化物在 nZVI 表面的沉淀, 减少钝化层的生成从而增加 nZVI 的寿命。Li 等^[46]利用非离子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和阴离子表面活性剂油酸钠(NaOA)对 nZVI 进行修饰, 用于 Cr⁶⁺ 的去除, 结果显示改性后的 nZVI 去除效率远高于原始 nZVI, 最大去除量达到 231.75 mg/g。

通过在 nZVI 表面掺杂或包覆一些过渡金属涂层, 可以有效降低 nZVI 之间的团聚, 并抑制氧化反应。双金属形成的原电池效应能够降低反应过程的活化能, 进而提高对污染物的反应速率。Ou 等^[47]通过添加 Al 合成 Fe-Al 双金属纳米粒子, 以实现更高的活性并减少氢氧化铁沉淀的生成, 缓解钝化反应, 对 Cr⁶⁺ 的去除效率达到 1.47 g/g。Yang 等^[48]通过制备羟基磷灰石负载零价铁(ZVI/HAP), 促进体系中共存的 Cu²⁺ 原成 Cu⁰, 并在 ZVI/HAP 上原位沉积, 形成 Fe-Cu 双金属体系, Fe-Cu 双金属使 Cr(VI) 还原的活化能在 9 h 内显著降低了 24.9%。Xie 等^[49]采用 Pb 和 nZVI 制成双金属颗粒, 除了对重金属有明显效果, 对氯酚也有不错的去除效果。但是, 双金属改性 nZVI 在实际应用中也存在一些问题。Dong 等^[50]评估了 Fe-Ni 双金属颗粒在水中的短期和长期运行状态, 结果表明, 短期运行效果良好, 而在长期运行后, 随着

Fe 的腐蚀使得 Ni 被铁氧化物覆盖而钝化, 导致去除效率快速下降。

多孔材料负载改性能够显著提高重金属污染物的去除效率, 这主要归因于负载材料具有较大的比表面积和丰富的表面官能团。Li 等^[51]利用酸性过硫酸铵氧化玉米秸秆制备亲水性生物质炭包裹 nZVI 处理 Pb²⁺, 由于其高比表面积、多孔结构和丰富的含氧官

能团, 制备的 nZVI-HPB 样品有利于 Pb²⁺ 的扩散和吸附, 在 Pb²⁺ 200 mg/L 时, 吸附剂吸附量最大可达 480.9 mg/g。Li 等^[52]采用沸石负载 nZVI, 消除了 nZVI 的聚集和氧化缺陷, 对于水溶液中 As³⁺、Cd²⁺ 和 Pb²⁺, 最大吸附容量分别为 11.52、48.63 和 85.37 mg/g。表 3 展示了 nZVI 不同改性方法对水中重金属去除的研究, 其去除机理及效果有明显差异。

表 3 nZVI 不同改性措施对重金属的去除效果及机理
Table 3 Elimination effects and mechanisms of different nZVI modification measures on heavy metals in water bodies

改性措施	污染物	改性方法/材料	去除机理	改性作用及去除能力	参考文献
硫化改性	Hg(II)、Ag(I)、Cu(II)、Pb(II)	Na ₂ S 一步法, 0.1(S/Fe)	吸附、沉淀	置换形成硫化物沉淀; 90% (750 mg/L)	[35]
	As(III)	Na ₂ S 两步法, 0.1(S/Fe)	吸附、氧化、共沉淀	改变了 As 的固定机制, nZVI 主要通过将吸附的 As(III)和 As(V) 还原为较低价态来去除, 而 S-nZVI 通过吸附表面的磷酸盐物种, 并形成 As ₂ S ₃ 沉淀; As(III): 89.29 mg/g, As(V): 79.37 mg/g	[53]
	Sb(III)	Na ₂ S 两步法, 0.084(S/Fe)	吸附、氧化、共沉淀	形成 Fe-S-Sb 沉淀物, S ²⁻ 促进芬顿反应进行, 促进 Sb(III)氧化; 465.1 mg/g	[40]
	Sb(III)	Na ₂ S 两步法, 0.2(S/Fe)	吸附、氧化	FeS 层比铁氧化物更利于电子转移, 硫化促进了 Fe 的腐蚀和 Fe ₂ O ₃ 的形成, 促进 Sb(III)的吸附和氧化; 42 mg/g	[54]
多孔材料负载	Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Zn ²⁺	玉米秆生物质炭, 800 °C	吸附、还原、沉淀	减轻颗粒聚集、增强金属还原以及本身作为吸附剂来促进金属的吸附; Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的平衡吸附量分别为 195.1、161.9 和 109.7 mg/g	[55]
	As(V)	红橡树和柳枝稷, 900 °C	吸附、还原、共沉淀	15.58 mg/g	[56]
	Cr ⁶⁺ 、Pb ²⁺	污泥生物质炭, 600 °C	吸附、还原、沉淀	吸附耦合还原的协同作用 Cr ⁶⁺ : 90%; Pb ²⁺ : 82% (Pb ²⁺ = 15 mg/L, Cr ⁶⁺ = 30 mg/L; C-nZVI= 1.5 g/L)	[57]
	As(III)	棕榈纤维粉, 600 °C	吸附、氧化	增强电子转移, 促进 nZVI 腐蚀和活性氧(ROS)的产生, 促进 As(III)的氧化和去除; 371.5 mg/g	[58]
	Pb(II)	竹源生物质炭, 600 °C	吸附、沉淀、络合和还原	提高吸附和亲水性能; 295.30 mg/g	[59]
表面改性	Cr(VI)	羧甲基纤维素钠(CMC)	吸附、还原	乙酸离子促进络合; 92.4% (3 g/kg Cr(VI))	[60]
	Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺	海藻酸钙(CA)	吸附、络合、沉淀	海藻酸钙包裹降低了 Fe 的溶解; Pb ²⁺ : 247.99 mg/g; Zn ²⁺ : 71.77 mg/g; Cd ²⁺ : 47.27 mg/g	[61]
	Cr ⁶⁺	聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和油酸钠(NaOA)	吸附、还原	促进静电吸引; 99.5%, 231.75 mg/g	[46]
双金属改性	Pb(II)	Fe/Ni	吸附、还原、沉淀	增强电子转移, 促进 Pb(II)还原; 99.5%	[62]
	Hg(II)	Fe/In	吸附、还原	In(0)氧化和 Fe(III)还原的耦合导致原子氢(·H)的产生, 增强了 ZVI 对 Hg(II)的还原和去除的反应性和持久性; 25.3 mg/m ²	[63]
	Cr(VI)	Fe/Pb	吸附、还原、沉淀	促进电子转移; 100% (10.0 mg/L Cr(VI))	[49]

3.2 改性纳米零价铁去除多金属复合污染效果

在实际环境中,多种重金属污染普遍同时存在,由于不同重金属的物理化学性质和环境行为的差异,相较于单一重金属污染修复而言,重金属复合污染的修复具有更大的难度和复杂性。正如前文所述,重金属离子可通过吸附被 nZVI 去除,在多金属共存环境下必然存在竞争作用。结合能力较强的金属离子会优先吸附在 nZVI 上,占据吸附位点,从而减弱对其他金属离子的吸附能力。Gil-Díaz 等^[64]研究了 nZVI 对于 As、Cd、Cr、Pb 和 Zn 污染土壤的修复效果,与单一污染情况相比,在多种金属离子之间的竞争下,明显降低了单一金属离子的去除效率。Zhang 等^[65]利用零价铁浸渍介孔碳提高了对 As(V) 和 Cr(VI) 的单一元素还原能力,但由于 As(V) 和 Cr(VI) 对零价铁存在竞争吸附作用,对于混合体系中 As(V) 和 Cr(VI) 的去除能力反而下降。Yang 等^[55]利用玉米秸秆生物质炭负载的 nZVI 同时吸附水中的 Pb(II) 和 Cu(II)(或 Zn(II)),发现 Cu(II) 和 Zn(II) 显著抑制了 Pb(II) 的吸附。

在多金属共存的污染体系,也存在重金属去除的协同作用。Khandelwal 等^[66]研究了高岭土和膨润土负载 nZVI 在多金属污染水体中的去除效果,在多污染物(Cr+As+Ni+Cd)溶液中的总吸附能力(327 ~ 372 mg/g)显著高于在单离子溶液中的单独吸附能力(18.4 ~ 157.35 mg/g),这主要是由于污染物在去除过程中发挥协同效应,其他离子通过吸附或氧化还原反应诱导出新的位点。体系中因同时存在阳离子和氧阴离子,可以促进体系中的多层叠加、三元络合和共沉淀,从而提高污染物的去除。有研究表明,Cd(II) 和 As(III) 的共吸附过程中会发生协同效应,As(III)/As(V) 的存在能显著提升材料对 Cd(II) 的去除^[67],通过形成以 As(III) 为桥联分子的三元络合物 Cd-As-Fe,促进了 Cd(II) 的吸附;其次,As(III) 作为配体结合在 nZVI 表面,提供新的吸附位点,通过静电吸附或络合作用吸附 Cd(II)。Liu 等^[68]认为,As(III)/As(V) 的存在促进了 Fe-As 球内配合物的生成,并产生无定形氧化铁,从而增强对 Cd(II) 的吸附。Li 等^[69]利用沸石负载 nZVI(Z-nZVI)去除水体中 As(III)、Cd(II) 和 Pb(II),通过 XRD 表征反应后的 Z-nZVI 发现了新生成的 $Pb_3(AsO_4)_2$,这说明 Pb(II) 的存在促进 Fe^0 氧化,形成氢氧化铁和 Fe(III) 离子,从而加快了 Fe(III) 离子与 As(III) 氧化形成 $H_2AsO_4^-$,随后 Pb(II) 很容易和 $H_2AsO_4^-$ 共沉淀而附着在 Z-nZVI 上。

4 改性纳米零价铁用于修复土壤重金属的效果及影响因素

4.1 改性纳米零价铁用于修复土壤重金属的效果

nZVI 已被证明能够有效修复土壤中的重金属^[64],而改性 nZVI 则进一步提升了对重金属污染物的去除率。Liu 等^[70]研究了硫化零价铁(S-ZVI)对 3 个铅锌冶炼厂土壤中 Pb、Cd 和 As 的固定化性能,S-ZVI 处理后重金属的植物有效性有效降低了 79%。在土壤环境应用中,表面改性剂(如聚电解质、表面活性剂、生物聚合物)在空间稳定或静电排斥方面表现出色,它们可以涂覆在 nZVI 的表面,以增加 nZVI 的流动性并削弱团聚。Xue 等^[25]研究了鼠李糖脂包覆 nZVI (RnZVI)在污染河流沉积物中固定 Cd 和 Pb 的性能,鼠李糖脂(RL)是一种阴离子型糖脂生物表面活性剂,具有良好的表面/界面活性,同时对 Cd、Pb 具有良好的络合能力。RnZVI 可以有效固定河流沉积物中的 Cd 和 Pb,同时降低了金属的迁移率(在 42 d 后,Cd 和 Pb 的最大残留百分比分别增加了 56.40% 和 43.10%)。马少云等^[71]制备了纳米零价 Fe/Cu 双金属(nZVI/Cu)用于修复 Cr(VI) 污染的土壤,Cr(VI) 含量为 88 mg/kg 的污染土壤中的 Cr(VI) 去除率可以达到 99% 以上。沸石或凹凸棒黏土等材料负载能够有效消除 nZVI 的聚集性,实现土壤中 Cr、Pb、Cd 和 As 的高效固定,并抑制植物对重金属的吸收^[52-72]。各种改性材料对土壤中重金属污染物去除的有效性已在实验室得到广泛证明。

然而,实验室结果并不能完全反映纳米粒子在自然条件下的有效性,因此,需要考虑实际应用对 nZVI 的限制和影响。在土壤修复中,nZVI 应用的一个明显问题是其在环境中的流动性及稳定性不足。因此,有必要通过改性手段提高 nZVI 在土壤中的流动性和稳定性。负载改性和表面改性可以显著减少土壤中 nZVI 的聚集,增加其流动性和稳定性^[73]。Ye 等^[74]使用膨润土负载 nZVI(B-nZVI),显著增加了材料在石英砂和土壤中的流动,经过膨润土改性后,B-nZVI 在石英砂柱和土壤中的流动性最高可提升至 nZVI 的 8 倍 ~ 10 倍。膨润土的负载降低了纳米粒子之间的磁吸引力并产生空间排斥,从而促进 nZVI 在土壤中的运输。Gong 等^[75]比较了羧甲基纤维素(CMC)改性的 nZVI(CMC-nZVI)和硫化 nZVI(CMC-S-nZVI)颗粒在饱和多孔介质中的稳定性和流动性,在不同条件下,CMC-S-nZVI 在砂柱中的流动性均高于 CMC-nZVI,CMC-S-nZVI 还表

现出比 CMC-nZVI 更少的物理沉降和化学溶解。此外, CMC-S-nZVI 相比于 S-nZVI 具有更好的反应性, CMC 显著抑制了 S-nZVI 的表面氧化, 提高了疏水性, 降低了电子传递阻力^[76]。在提高改性材料流动性及稳定性的同时, 还可以保留原始改性手段带来的高反应性。因此, 在土壤修复中可以采用多种改性方法结合的方法来提高材料性能。

4.2 改性纳米零价铁固定重金属的环境影响因素

4.2.1 pH 对改性纳米零价铁钝化重金属的影响

pH 是控制土壤中重金属迁移的重要影响参数。pH 的变化不仅影响 nZVI 的反应活性和表面电荷, 还决定了重金属离子的电离程度和形态^[77-78]。在低 pH 条件下, 土壤对重金属的吸附能力较低, 当土壤的 pH 从中性下降到酸性时, 重金属被释放到水中, 流动性增强; 而当 pH 增加时, 会导致重金属氢氧化物的产生, 从而影响与 nZVI 的结合。此外, 不同 pH 下重金属离子的形态也会对反应产生影响。在水环境中, Cr(VI) 和 As(III) 以多种离子形态存在。Yi 等^[79]模拟了不同 pH 下 Cr(VI) 的形态组成, 并研究生物炭负载 nZVI 对其吸附效果的影响。当 $\text{pH} \leq 5.0$ 时, HCrO_4^- 是优势物种, 并随着 pH 的升高转化为 CrO_4^{2-} , 后者更易被吸附。Wu 等^[80]发现硫化纳米级零价铁(S-nZVI)对水中 As(III) 的去除受 pH 影响较大, 在 pH 为 7.0 时, As(III) 主要以 H_3AsO_3 形式存在, 此时 S-nZVI 带负电荷, 具有最佳的 As(III) 吸附效果; 而当 $\text{pH} > 9$ 时, As(III) 主要以 H_2AsO_3^- 的形式存在, 由于静电斥力的作用, 导致 As 的去除效率降低。此外, 不同的改性 nZVI 具有不同的零点电荷(pH_{pzc}), 而 pH 的变化会导致材料表面电荷的变化。当溶液的 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, nZVI 表面带负电荷; 而 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, nZVI 表面带正电荷。因此, 由于静电吸引或排斥作用, nZVI 在不同 pH 下对金属阳离子或阴离子表现出不同的吸附去除效果。

4.2.2 土壤有机质(OM)对改性纳米零价铁钝化重金属的影响

天然有机质(NOM)是土壤重要的组成部分, 也是影响吸附过程的另一个关键因素, 它通过吸附、溶解和影响土壤水分流动来控制 nZVI 的腐蚀和流动性。NOM 带有羧酸、酚类、羟基和醌类等官能团, 本身对土壤重金属的稳定化有促进作用^[81]。然而, 有机质对 nZVI 颗粒也具有强烈的吸附作用, 会与目标重金属离子竞争吸附位点, 从而阻碍吸附过程。许多研究以腐殖酸(HA)等提取的有机质为代表, 研究 NOM 的影响。Liu 等^[82]报道了腐殖酸对动物骨炭负载 nZVI 对 Cr(VI) 的去除效率的抑制作用。

有机质的吸附会增加 nZVI 颗粒的尺寸并影响其稳定性。有机质的作用受 nZVI 粒径和含氧量的影响, 在厌氧条件下, HA 以及 HA 与铁氧化物络合物不同程度地覆盖在微米级零价铁(mZVI)和 nZVI 的表面, 导致活性位点的占用, 抑制原子氢(H^*)的生成; 而在有氧条件下, HA 与铁氧化物络合后从 mZVI 表面脱附, 导致去钝化作用和 H^* 的促进^[83]。亲水性有机质的附着还会提高 nZVI 在土壤中的迁移能力, NOM 与 nZVI 反应后的分馏结果表明, NOM 不仅吸附在 nZVI 上, 而且与 nZVI 反应并转化为更亲水的中性物质^[84]。此外, 有机质与重金属之间可能形成络合物, 进而影响 nZVI 对目标污染物的固定^[85]。然而, 最近一项研究发现硫化改性的零价铁(S-ZVI)能够有效整合 HA 上络合的重金属, S-ZVI 能在 60 min 内将 HA 上络合的 Pb(II)、Zn(II)、Cd(II) 和 As(V) 完全去除, 而未硫化的 ZVI 在 72 min 内只能吸附其中的 35% ~ 50%^[86]。

4.2.3 共存离子对改性纳米零价铁钝化重金属的影响

土壤中存在的各种阴阳离子也会对改性 nZVI 的吸附过程产生影响。一些离子是氧化还原活性物质, 可以通过消耗 nZVI 与目标污染物竞争反应位点; 而一些是惰性物质, 可能沉积在 nZVI 表面, 形成水-固体界面屏障, 使表面反应还原位点失活。Wang 等^[87]考察了 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对秸秆分层多孔碳负载双金属 Fe/Ni 纳米颗粒(FeNi@HPC)还原 Cr(VI) 的影响。这些阴离子的存在在一定程度上抑制了 FeNi@HPC 的反应性, 尽管 Cl^- 加速了氧化铁在 nZVI 表面的溶解, 提供了更多的活性位点, 而 SO_4^{2-} 则通过竞争吸附抑制 Cr(VI) 的去除率, NO_3^- 可被 nZVI 还原为 NH_4^+ , 从而与 Cr^{6+} 竞争还原位点; 相反, 其他一些溶质可以通过促进表面铁氧化物钝化层的分解或形成新的反应相来增强 nZVI 的性能。Liu 等^[82]探究了 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 对动物骨炭负载 nZVI 去除 Cr(VI) 效果的影响, 发现 PO_4^{3-} 形成具有高结合能的内圈络合物, 增加了对 Cr(VI) 的竞争吸附, 其余共存离子中只有高浓度 CO_3^{2-} 有抑制作用。在 Fan 等^[88]的研究中, 共存离子也可能促进重金属污染物的去除, nZVI/BC 氧化的无定形 FeOOH 能够吸附溶解的 Ca^{2+} 和 Al^{3+} , 并与 As 共沉淀, 从而促进 As 的去除。

实际上, 共存离子可能同时发挥不同的作用, 其效应可能随浓度、暴露时间和污染物类型的变化而不同。Ling 等^[89]详细研究了共存离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})对 nZVI 去除 Se(VI) 的反应活性和电子

效率的影响。氯化物通常被认为能够促进铁氧化物的溶解,从而提供更多暴露的反应位点。然而,在这项工作中,1~20 mmol/L Cl^- 的存在对零价铁(ZVI)和S-ZVI去除Se(VI)没有明显的影响。此外, SO_4^{2-} 在ZVI去除Se(VI)过程中可能存在双重作用。作为一种腐蚀促进剂, SO_4^{2-} 可能通过提高ZVI的腐蚀速率来加速Se(VI)的去除;另一方面,由于 SO_4^{2-} 与 SeO_4^{2-} 的结构非常相似, SO_4^{2-} 的存在会与 SeO_4^{2-} 争夺吸附位点;随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,后一种作用将占主导地位。一般来说,共存的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可以促进Se(VI)的固定,作为带正电荷的离子,它们在ZVI表面的吸附可能会促进带负电荷的Se(VI)的吸附,从而提高Se(VI)的固定。然而, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 也可能形成沉淀物(如 CaCO_3 、 MgCO_3)来掩盖Fe表面的反应位点,从而抑制ZVI的反应性。因此 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的作用受 HCO_3^- 存在影响。

4.2.4 氧化还原电位(Eh)对改性纳米零价铁钝化重金属的影响 环境氧化还原过程在重金属元素的迁移转化中起着重要作用。在低Eh的条件下,土壤中的硫酸盐离子被还原为硫化物,与Cd形成配合物,最终以CdS的形式固定,这导致被nZVI吸附固定的Cd减少。大多数重金属污染物与Cd类似,都易在低Eh的条件下形成低溶解度的硫化物。此外,土壤氧化还原电位也会对nZVI产生影响。土壤Eh越高,土壤中的氧化物越多,而nZVI作为包含 Fe^0 和 Fe^{2+} 的双电子供体系统,不仅与许多可氧化的污染物发生反应,还会与环境中的电子受体(可还原的污染物和溶解氧)发生反应^[90]。因此土壤溶液中的氧化物一方面会与重金属离子争夺供体电子,从而抑制可还原的污染物的去除。以土壤中的溶解氧(DO)为例,DO与 Fe^0 反应,在nZVI表面上形成铁氧化物钝化层,阻止了电子从 Fe^0 向吸附在nZVI上的目标污染物转移。Wang等^[36]研究发现,DO会抑制Cr(VI)的去除,这是因为 O_2 的标准电极电位低于Cr(VI), O_2 占据了活性位点或电子,nZVI被消耗而生成 Fe^{2+} ,不利于Cr(VI)的吸附。但是,在好氧条件下,对于多价态的重金属元素如As和Sb, Fe^0 腐蚀过程中会产生活性氧物质(ROS),可以加速氧化反应进程^[39]。但另一方面,氧化会加速nZVI的腐蚀和 Fe^{2+} 的释放^[36-91],从而促进铁氧化物/氢氧化物生成,被nZVI吸附的重金属离子,会与nZVI表面的铁氧化物或氢氧化物结合形成沉淀,还原的Cr(III)容易被铁氧化物/氢氧化物吸附,并与其结合,进一步转化为难溶的 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ^[92]。

5 总结与展望

尽管关于改性nZVI对重金属污染物的去除已开展了较多研究,但在实际应用中仍存在一些亟待解决的问题,应重点关注以下几个研究方向:

1)目前的改性方法能够有效缓解nZVI易团聚和氧化的问题,但其流动性的缺陷以及制备成本高限制了nZVI大规模使用,需对nZVI的改性及合成方式等进行更深入的研究,探索新型表面修饰剂的改性制备方法,更准确、更精确地研制多功能改性nZVI,从分子角度调控材料结构与理化性质的构效关系,以提高材料对重金属的整体去除性能及应用效果。

2)在实际环境中,多种重金属污染物共存是普遍现象。目前改性nZVI对水土环境重金属的修复研究集中于单一金属污染体系,未来应对多金属复合污染体系的研究及修复机理进一步评估。同时,不同改性nZVI对污染物的去除机理存在多样性和复杂性,尤其是当重金属中存在有机物复合污染时,各污染物相互之间存在的协同或拮抗作用也需进一步研究。

3)微生物对重金属的影响应该进一步考虑,大多数研究只考虑nZVI对土壤重金属的固定或钝化效果,但土壤中微生物的种类繁杂,施用nZVI后,微生物必然发生变化,从而间接影响了重金属在微生物群落间的迁移转化。

4)大部分研究集中于水溶液、模拟废水或实验室人工设计的污染土壤上,而实际的水土污染环境中的基质比实验模拟条件要复杂得多,nZVI在天然污染土壤和水体的修复效果需被进一步评估。

参考文献:

- [1] Zou M M, Zhou S L, Zhou Y J, et al. Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 280: 116965.
- [2] Podgorski J, Berg M. Global threat of arsenic in groundwater[J]. *Science*, 2020, 368(6493): 845-850.
- [3] Paithankar J G, Saini S, Dwivedi S, et al. Heavy metal associated health hazards: An interplay of oxidative stress and signal transduction[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128350.
- [4] 姬超,董文浩,侯大伟,等.土壤重金属健康风险时空预测及管控目标研究[J]. *土壤*, 2023, 55(3): 634-646.
- [5] Wang M, You X Y. Efficient adsorption of antibiotics and heavy metals from aqueous solution by structural designed PSSMA-functionalized-chitosan magnetic composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140417.
- [6] Wang L, Cheng W, Xue Z F, et al. Feasibility study of applying electrokinetic technology coupled with enzyme-

- induced carbonate precipitation treatment to Cu- and Pb-contaminated loess remediation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 401: 136734.
- [7] Zhao D D, Peng Z, Fang J, et al. Programmable and low-cost biohybrid membrane for efficient heavy metal removal from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122751.
- [8] Liu C, He X X, Xu Q X, et al. A general way to realize the bi-directional promotion effects on the photocatalytic removal of heavy metals and organic pollutants in real water by a novel S-scheme heterojunction: Experimental investigations, QSAR and DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130551.
- [9] 刘静, 顾天航, 王伟, 等. 纳米零价铁在水相反应中的表面化学和晶相转化[J]. *化学学报*, 2019, 77(2): 121–129.
- [10] Liu A R, Fu J H, Liu J, et al. Copper nanostructure genesis via galvanic replacement and kirkendall growth from nanoscale zero-valent iron[J]. *ACS ES&T Water*, 2022, 2(8): 1353–1359.
- [11] Xu W Q, Li Z J, Shi S S, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron: Characterization and trichloroethene dechlorination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118303.
- [12] Bae S, Collins R N, Waite T D, et al. Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12010–12025.
- [13] Yang L Z, Gao J, Liu Y Y, et al. Removal of methyl orange from water using sulfur-modified nZVI supported on biochar composite[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(11): 355.
- [14] Wu Y, Guan C, Griswold N, et al. Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal(loid)s and organic pollutants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123478.
- [15] Ling L, Huang X Y, Zhang W X. Enrichment of precious metals from wastewater with core-shell nanoparticles of iron[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): e1705703.
- [16] 程祺. 无定形纳米零价铁高效去除水中三价铈的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [17] Wei X, Guo Z, Yin H, et al. Removal of heavy metal ions and polybrominated biphenyl ethers by sulfurized nanoscale zerovalent iron: Compound effects and removal mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125555.
- [18] Xu J, Cao Z, Zhou H, et al. Sulfur dose and sulfidation time affect reactivity and selectivity of post-sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13344–13352.
- [19] Duan J, Ji H D, Liu W, et al. Enhanced immobilization of U(VI) using a new type of FeS-modified Fe⁰ core-shell particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1617–1628.
- [20] Xu J, Avellan A, Li H, et al. Iron and sulfur precursors affect crystalline structure, speciation, and reactivity of sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20): 13294–13303.
- [21] Xu J, Wang Y, Weng C, et al. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5936–5945.
- [22] He F, Li Z J, Shi S S, et al. Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8627–8637.
- [23] Mandal S, Pu S Y, Shangguan L X, et al. Synergistic construction of green tea biochar supported nZVI for immobilization of lead in soil: A mechanistic investigation[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105374.
- [24] Huang D L, Hu Z X, Peng Z W, et al. Cadmium immobilization in river sediment using stabilized nanoscale zero-valent iron with enhanced transport by polysaccharide coating[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 191–200.
- [25] Xue W J, Huang D L, Zeng G M, et al. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 381–389.
- [26] Long Y T, Liang J J, Xue Y H. Ultrasound-assisted electrodeposition synthesis of nZVI-Pd/AC toward reductive degradation of methylene blue[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(47): 67098–67107.
- [27] Wang Y, Gong Y S, Lin N P, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by stabilized nanoscale zero valent iron and copper bimetal intercalated montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606(Pt 2): 941–952.
- [28] Guo Y G, Zhao Y, Yang T X, et al. Highly efficient nano-Fe/Cu bimetal-loaded mesoporous silica Fe/Cu-MCM-41 for the removal of Cr(VI): Kinetics, mechanism and performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126344.
- [29] Kim H E, Lee H J, Kim M S, et al. Differential microbicidal effects of bimetallic iron-copper nanoparticles on *Escherichia coli* and MS2 coliphage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2679–2687.
- [30] Zhang X F, Navarathna C M, Leng W Q, et al. Lignin-based few-layered graphene-encapsulated iron nanoparticles for water remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129199.
- [31] Liu X Y, Yang L, Zhao H T, et al. Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: Simple, *in situ* synthesis and use for remediation of Cr(VI)-polluted soils[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134479.

- [32] Ainiwaer M, Zhang T, Zhang N, et al. Synergistic removal of As(III) and Cd(II) by sepiolite-modified nanoscale zero-valent iron and a related mechanistic study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 319: 115658.
- [33] Li S L, Wang W, Liang F P, et al. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322(Pt A): 163–171.
- [34] Li J, Chen C L, Zhu K R, et al. Nanoscale zero-valent iron particles modified on reduced graphene oxides using a plasma technique for Cd(II) removal[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 389–394.
- [35] Liang L, Li X Q, Guo Y Q, et al. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124057.
- [36] Wang W H, Hu B B, Wang C, et al. Cr(VI) removal by micron-scale iron-carbon composite induced by ball milling: The role of activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 122633.
- [37] Pinto D, Coradin T, Laberty-Robert C. Effect of anode polarization on biofilm formation and electron transfer in *Shewanella oneidensis*/graphite felt microbial fuel cells[J]. *Bioelectrochemistry*, 2018, 120: 1–9.
- [38] Ren L M, Zong B N, Zhao R, et al. Insights into the mechanism underlying remediation of Cr(VI) contaminated aquifer using nanoscale zero-valent iron@reduced graphene oxide[J]. *Environmental Research*, 2022, 214(Pt 4): 113973.
- [39] Wei D N, Li B Y, Luo L, et al. Simultaneous adsorption and oxidation of antimonite onto nano zero-valent iron sludge-based biochar: Indispensable role of reactive oxygen species and redox-active moieties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122057.
- [40] Liu S S, Feng H P, Tang L, et al. Removal of Sb(III) by sulfidated nanoscale zerovalent iron: The mechanism and impact of environmental conditions[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 736: 139629.
- [41] Chi Z F, Ju S J, Liu X Y, et al. Graphene oxide supported sulfidated nano zero-valent iron (S-nZVI@GO) for antimony removal: The role of active oxygen species and reaction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136253.
- [42] Kang Y G, Yoon H, Lee W, et al. Comparative study of peroxide oxidants activated by nZVI: Removal of 1, 4-Dioxane and arsenic(III) in contaminated waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2511–2519.
- [43] Xie Y Y, Lu G N, Tao X Q, et al. A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126952.
- [44] Yuan Y B, Wei X P, Yin H, et al. Synergistic removal of Cr(VI) by S-nZVI and organic acids: The enhanced electron selectivity and pH-dependent promotion mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423(Pt B): 127240.
- [45] Hu Y B, Ma L H, Yuan B L, et al. Confining polyacrylic acid on the surface of nanoscale zero-valent iron by aluminum hydroxide for *in situ* anti-passivation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126649.
- [46] Li J, Fan M, Li M, et al. Cr(VI) removal from groundwater using double surfactant-modified nanoscale zero-valent iron (nZVI): Effects of materials in different status[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 717: 137112.
- [47] Ou J H, Sheu Y T, Tsang D C W, et al. Application of iron/aluminum bimetallic nanoparticle system for chromium-contaminated groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127158.
- [48] Yang W C, Xi D D, Li C F, et al. “In-situ synthesized” iron-based bimetal promotes efficient removal of Cr(VI) in by zero-valent iron-loaded hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126540.
- [49] Xie J T, Lei C, Chen W Q, et al. Catalytic properties of transition metals modified nanoscale zero-valent iron for simultaneous removal of 4-chlorophenol and Cr(VI): Efficacy, descriptor and reductive mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123827.
- [50] Dong H R, Jiang Z, Deng J M, et al. Physicochemical transformation of Fe/Ni bimetallic nanoparticles during aging in simulated groundwater and the consequent effect on contaminant removal[J]. *Water Research*, 2018, 129: 51–57.
- [51] Li S S, Yang F, Li J S, et al. Porous biochar-nanoscale zero-valent iron composites: Synthesis, characterization and application for lead ion removal[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141037.
- [52] Li Z T, Wang L, Meng J, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1–11.
- [53] Singh P, Pal P, Mondal P, et al. Kinetics and mechanism of arsenic removal using sulfide-modified nanoscale zerovalent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128667.
- [54] Huang S, Xu C, Shao Q, et al. Sulfide-modified zerovalent iron for enhanced antimonite sequestration: Characterization, performance, and reaction mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 539–547.
- [55] Yang F, Zhang S S, Sun Y Q, et al. Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 490–497.
- [56] Bakshi S, Banik C, Rathke S J, et al. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes[J]. *Water Research*, 2018, 137: 153–163.
- [57] Diao Z H, Du J J, Jiang D, et al. Insights into the simultaneous removal of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ by a novel sewage

- sludge-derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron: Coexistence effect and mechanism[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 642: 505–515.
- [58] Liu K, Li F B, Zhao X L, et al. The overlooked role of carbonaceous supports in enhancing arsenite oxidation and removal by nZVI: Surface area versus electrochemical property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126851.
- [59] Qu J H, Liu Y, Cheng L, et al. Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI for enhanced Pb(II) scavenging from water: Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123607.
- [60] Bian H, Wan J, Muhammad T, et al. Computational study and optimization experiment of nZVI modified by anionic and cationic polymer for Cr(VI) stabilization in soil: Kinetics and response surface methodology (RSM)[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 276: 116745.
- [61] Zhao R H, Wang B, Wu P, et al. Calcium alginate-nZVI-biochar for removal of Pb/Zn/Cd in water: Insights into governing mechanisms and performance[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 894: 164810.
- [62] Zhu N M, Xu Y S, Dai L C, et al. Application of sequential extraction analysis to Pb(II) recovery by zerovalent iron-based particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 351: 138–146.
- [63] Qasim G H, Lee S, Lee W, et al. Reduction and removal of aqueous Hg(II) using indium-modified zero-valent iron particles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119198.
- [64] Gil-Díaz M, Pinilla P, Alonso J, et al. Viability of a nanoremediation process in single or multi-metal(loid) contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 812–819.
- [65] Zhang N, Eric M, Zhang C G, et al. ZVI impregnation altered arsenic sorption by ordered mesoporous carbon in presence of Cr(VI): A mechanistic investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125507.
- [66] Khandelwal N, Singh N, Tiwari E, et al. Varying growth behavior of redox-sensitive nanoparticles on 1:1 and 2:1 clay surfaces: Mechanistic insights on preferential toxic ions removal in mono, co, and multi-metal contaminated waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141883.
- [67] Yang D, Wang L, Li Z T, et al. Simultaneous adsorption of Cd(II) and As(III) by a novel biochar-supported nanoscale zero-valent iron in aqueous systems[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134823.
- [68] Liu K, Li F B, Cui J H, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions: Synergistic effects and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122623.
- [69] Li Z, Wang L, Wu J, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114098.
- [70] Liu Y, Qiao J L, Sun Y K. Enhanced immobilization of lead, cadmium, and arsenic in smelter-contaminated soil by sulfidated zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 447: 130783.
- [71] 马少云, 祝方, 商执峰. 纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI)的还原动力学[J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1953–1959.
- [72] 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.
- [73] 沈连舟, 蔡月, 孙昭玥, 等. 纳米铁-生物质炭复合材料对苋菜吸收累积非的影响[J]. *土壤*, 2023, 55(4): 848–859.
- [74] Ye J E, Luo Y T, Sun J C, et al. Nanoscale zero-valent iron modified by bentonite with enhanced Cr(VI) removal efficiency, improved mobility, and reduced toxicity[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2580.
- [75] Gong L, Shi S S, Lv N, et al. Sulfidation enhances stability and mobility of carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero-valent iron in saturated porous media[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 718: 137427.
- [76] Gao F L, Zhang M Y, Zhang W Z, et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose stabilized sulfidated nanoscale zero-valent iron (CMC-S-nZVI) for enhanced reduction of nitrobenzene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123704.
- [77] Das T K, Bezbaruah A N. Comparative study of arsenic removal by iron-based nanomaterials: Potential candidates for field applications[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142914.
- [78] Fan Z X, Zhang Q, Gao B, et al. Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 85–94.
- [79] Yi Y, Wang X Y, Ma J, et al. An efficient *Egeria najas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model[J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109912.
- [80] Wu D L, Peng S H, Yan K L, et al. Enhanced As(III) sequestration using sulfide-modified nano-scale zero-valent iron with a characteristic core-shell structure: Sulfidation and As distribution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3039–3048.
- [81] Huang D L, Deng R, Wan J, et al. Remediation of lead-contaminated sediment by biochar-supported nano-chlorapatite: Accompanied with the change of available phosphorus and organic matters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 109–116.
- [82] Liu K, Li F B, Tian Q W, et al. A highly porous animal bone-derived char with a superiority of promoting nZVI for

- Cr(VI) sequestration in agricultural soils[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2021, 104: 27–39.
- [83] Chen J Q, Zhou G N, He C S, et al. Size-dependent response of the reductive reactivity of zerovalent iron toward the coexistence of natural organic matter[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(11): 1587–1596.
- [84] Ratpukdi T, Intarasuwan K, Jutaporn P, et al. Interactions between natural organic matter fractions and nanoscale zero-valent iron[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 796: 148954.
- [85] Adusei-Gyamfi J, Ouddane B, Rietveld L, et al. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2019, 160: 130–147.
- [86] Liu Y, Qiao J L, Sun Y K, et al. Simultaneous sequestration of humic acid-complexed Pb(II), Zn(II), Cd(II), and As(V) by sulfidated zero-valent iron: Performance and stability of sequestration products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(5): 3127–3137.
- [87] Wang H, Zhuang M, Shan L, et al. Bimetallic FeNi nanoparticles immobilized by biomass-derived hierarchically porous carbon for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423(Pt A): 127098.
- [88] 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.
- [89] Ling J F, Qiao J L, Song Y D, et al. Influence of coexisting ions on the electron efficiency of sulfidated zerovalent iron toward Se(VI) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122124.
- [90] Shi Z Q, Nurmi J T, Tratnyek P G. Effects of nano zero-valent iron on oxidation-reduction potential[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1586–1592.
- [91] Gao J, Yang L Z, Liu Y Y, et al. Scavenging of Cr(VI) from aqueous solutions by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported by biochar[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 449–456.
- [92] Fang Y, Wu X G, Dai M, et al. The sequestration of aqueous Cr(VI) by zero valent iron-based materials: From synthesis to practical application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 312: 127678.