

纳米零价铁复合材料的制备 及其在环境污染治理中的应用综述

徐楠, 王芳*

(苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

摘要: 纳米零价铁(nZVI)及其复合材料是环境污染控制技术中应用的一种高效修复材料,由于其特有的壳核结构(零价铁内核-铁氧化物表面),表现出独特的吸附性或还原性,因此在土壤和地下水有机污染物和重金属修复领域有着广泛的应用优势。文章在对纳米铁的理化性质全面了解的基础上,重点对改性纳米零价铁复合材料的制备以及在环境污染治理中的应用进行了全面综述,并对其去污机理进行了分析。相较于在污水治理中的广泛应用,改性后 nZVI 复合材料在土壤有机和重金属污染修复方面的应用性能非常优良,效果好,迁移性佳。但是,评估改性 nZVI 复合材料及携带污染的迁移和生态环境安全性方面的研究还有待加强。

关键词: 纳米零价铁;复合材料;改性;重金属;有机污染物

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 2096-3289(2020)04-0001-12

随着环境友好型材料的研究和发展,纳米铁成为重金属污染修复中的首选高功能材料,因为铁作为自然界常见的金属元素,其优点主要体现在廉价易得、易操作、二次污染少、无毒无害等方面。“原位可渗透反应墙”是由 Gillham 等^[1]提出的纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)概念。纳米零价铁是指粒径在 1~100 nm 之间的零价铁颗粒,具有诸多优点,如较大的比表面积和表面能使其具有优越的吸附和高还原性;这些性能归因于纳米铁粒子具有较小的粒径,产生独特的表面效应和小尺寸效应可以提高反应性;又由于其具有较好的机械性能,对原位修复地下水中的有机氯化污染物有着良好的效果。通常粒径在微米级的普通铁粉,其反应活性低、吸附性能弱并且反应速率慢,但当铁单质颗粒达到纳米级时,其很多参数都会发生很大变化,如表面原子数、表面能、表面张力都随粒径的减小而急剧增加,从而使其在热学、电学、磁学和表面稳定性等方面和常规粒子有所区别。

1995 年,Glavee 等^[2]利用液相化学还原剂硼氢化钠首次在水溶液中还原二价铁盐和三价铁盐得到了非结晶的纳米级零价铁,随后 Zhang 等人^[3]制备出的纳米零价铁,其表面积可以达到 $33.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究^[4]表明,纳米铁颗粒表现出典型的“核壳结构”,其核心主要由比较密实的零价铁组成,外壳主要由含氧化铁或者羟基铁组成,从而使纳米铁颗粒具有还原和化学结合吸附双重功能。纳米铁粒子还具有独特的催化、吸附等新特点,这些优势和能力使其广泛应用于土壤、沉积物、地下水等修复中。

1 纳米零价铁复合材料的制备方法

纳米零价铁材料的制备方法主要分为物理法和化学法。物理法有蒸发凝聚法、高能机械球磨法和溅射法等。化学法主要包括液相还原法、气相热分解法、碳热法、微乳液法、多元醇法和绿色合成法等。制备纳米零

[收稿日期] 2020-08-20

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(21777110)

[作者简介] 徐楠(1976—),女,河北衡水人,教授,博士,研究方向:环境功能材料及土壤污染控制。

*通信作者:王芳(1975—),女,副教授,博士,E-mail:wangf@mail.usts.edu.cn。

价铁复合材料时,多采用化学合成法。

1.1 液相化学还原法

液相化学还原法主要是在真空或惰性气体条件下,利用强还原剂将液相中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 还原为 Fe 和 FeO 的过程,常见的还原剂有 KBH_4 、 NaBH_4 、 N_2H_4 等,同时在合成过程中加入相应的复合原料。研究^[5-6]认为在反应过程中还原剂的浓度、液相的 pH 值、反应时间、温度、搅拌速度,都对 nZVI 的纯度、粒度、活性有很大的影响。此方法可以获得活性较高的纳米零价铁颗粒,但成本高,反应条件苛刻,产生大量含毒性副产物,且要求提供 N_2 保护或真空条件。

1.2 气相热分解法

气相热分解法又称为热解羰基铁法,是利用热解、激光和超声等激活手段,使羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解制得纳米金属铁微粒。传统的热解方法所得到的铁粉末粒度通常都在亚纳米级,制取纳米级金属铁颗粒有一定难度,并且原材料具有剧毒和不稳定性。Butter^[7]研究表明,随着温度的提高,控制羰基铁分解的整个反应步骤由化学变化步骤变为扩散步骤,考虑到既要提高 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热解率,又要防止温度太高 CO 在铁的催化下析炭,热解温度通常控制在 275~350 °C 之间。Sekhar 等^[8]通过在新设计的脒官能化的 4,5-二氰基咪唑基阴离子基 IL 中,在 N_2 气氛下分解相应的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,可以得到稳定且分离效果更好的铁纳米颗粒,在没有任何其他稳定剂的情况下,实现了约 (1.8 ± 0.6) nm 的非常均匀的纳米尺寸。

1.3 碳热法

碳热法是利用无机碳作为还原剂,高温下氧化还原获得 nZVI,其优点在于副产物均为气体,原料成本低,易于规模化生产,在制备过程中还会生成磁性 Fe_3O_4 或碳化铁,显著提高了 nZVI 的性能,应用也更为广泛。王佳琦等^[9]通过以海藻酸钠(SA)为碳源,采用一步碳热还原法制备碳载零价铁(Fe-CB)材料,采用微观光谱和宏观实验研究 Fe-CB 对 U(VI) 的吸附性能和作用机理。通过表征发现,在 900 °C 时可获得表面积为 $715.16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的 Fe-CB 材料。

1.4 微乳液法

微乳液法是在表面活性剂的作用下通过两种互不相溶的溶剂形成一个均匀的乳液,从乳液中析出固相,使得成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内,由于限制了颗粒之间的团聚从而获得纳米级微粒。李铁龙等^[10]利用 Span/Tween 混合表面活性剂微乳液制备了粒径约为 80~90 nm 的纳米零价铁,铁粒子周围有呈浅黑灰色包覆层,其厚度约为 10 nm,呈现出明显的核壳结构,核壳粒子外形为圆形,纳米铁复合粒子在整个体系中呈良好的分散状态。

1.5 多元醇法

纳米金属材料的合成还可以采用多元醇工艺。合成体系中存在的多元醇介质可以防止所制备的 nZVI 与空气中的 O_2 接触,会使 nZVI 材料在空气中非常稳定。Joseyphus 等^[11]利用 H_2PtCl_6 作为成核剂,通过多元醇工艺成功合成了尺寸受控的 Fe 纳米颗粒,范围在 90~10 nm 之间,由于在表面上形成的氧化物层具有更高的饱和磁化强度和生物相容性,因此该颗粒被认为比磁铁矿更适合用于生物医学应用。利用多元醇制备的 nZVI,在空气中拥有更好的稳定性,但缺点是制备过程中需要使用腐蚀性的试剂,不利于广泛生产。

1.6 绿色合成纳米铁材料

绿色合成纳米铁材料,通常取绿色原料(例如果皮果肉、桉树叶或茶叶)于 80 °C 蒸馏水加热 1 h,后将真空过滤的提取物与亚铁离子溶液混合制得纳米铁。采用绿色合成法制得的 nZVI 具有反应活性高、在土壤中迁移性好、化学性质稳定、环境毒性低等优点,并且不会造成二次污染。Huang 等^[12]使用各类茶叶提取物来合成 nZVI,表明茶叶中的茶多酚具有强还原性,可代替液相还原中的硼氢化物。Zeynep^[13]使用含有多酚的植物提取物还原铁前驱体溶液(FeSO_4),研究了各种合成条件(pH 值、前驱体浓度、前驱体/萃取物体积比)下绿色合成铁纳米颗粒的特性及其在纺织废水处理中的反应性。

2 纳米零价铁的改性技术

纳米零价铁在去除水体和土壤中的污染物方面有着巨大的应用潜力,但因其自身的静电引力和磁性作

用易形成团簇状链式结构,使得纳米零价铁在实际应用中存在着一定的局限性,主要包括以下三个方面。

(1)易团聚。nZVI虽然拥有着比表面积大、反应活性高等一系列对于去除吸附重金属离子的优点,但由于纳米尺寸的原因,nZVI颗粒之间具有磁偶极矩力和范德华力等作用,导致nZVI在水中极易团聚。团聚会使纳米零价铁的比表面积减小,反应活性降低,还会使其在介质中的迁移性能减弱。

(2)易氧化。纳米零价铁性质比较活泼,稳定性差,容易被环境介质中的空气和水氧化,在制备时需要处于无氧环境下,操作难度比较大。同时,制备好的纳米零价铁在空气中会与氧气反应形成钝化层,在使用过程中也会与氢氧化物反应形成钝化层,导致其无法长时间保存并且在使用时无法保证长时间的工作效率。

(3)易失活。纳米零价铁在去除污染物的过程当中,沉淀和腐蚀产物会包覆在零价铁表面,阻碍了纳米零价铁与污染物的接触,导致对纳米零价铁的利用不完全。这不仅大大降低了纳米零价铁的反应活性和对重金属去除效率,也为纳米零价铁的保存、使用以及运输带来不便。

对纳米零价铁进行改性,主要目的是降低颗粒之间的团聚作用,提高nZVI在环境中的化学稳定性、分散性以及污染物的去除效率。目前,常用的纳米零价铁的改性方法有金属修饰、表面高分子物质包裹、多孔固体材料负载和超声辅助法等。

2.1 金属修饰法

研究人员经常在纳米零价铁上负载额外的金属催化剂,如铜(Cu)、铂(Pt)、钯(Pd)和镍(Ni),这些双金属颗粒可以通过提供氢催化剂或活性电子给体来提高去除率。与nZVI相比,这些双金属具有更快的反应速率和更慢的腐蚀产物沉积等优点。在nZVI表面负载一种金属之后,其反应活性、反应速率及污染物的降解效率都有显著的提高。纳米双金属材料对污染物的去除机理主要体现在金属还原和催化加氢方面。

Schrick等^[14]通过研究Ni/Fe双金属材料对有机物的降解发现,纳米Fe粒子在液相中被腐蚀,在Ni的催化作用下吸附在阴极处Ni表面的H⁺和H₂形成氢原子(H),H也可以和该污染物发生反应,从而加快了反应体系的速率。Lin等^[15]开展了Ni/Fe双金属材料降解五氯苯酚的研究,通过X射线和衍射分析表明该材料可以作为脱氯催化剂。Tan等^[16]探索了不同比例的四氢呋喃对Ni/Fe纳米粒子和nZVI纳米粒子降解十溴二苯醚(BDE209)的影响,并从降解动力学、产物和途径等方面进行了研究。结果表明,两种纳米材料在降解BDE209时,溶剂对其降解的影响相似,但Ni/Fe双金属纳米颗粒在降解BDE209时比纯nZVI表现出更好的催化活性。

Kustov等^[17]制备了Pd/Fe纳米双金属材料,将其应用于四氯乙烯和三氯乙烯的去除,结果表明反应速率要比普通的纳米零价铁高出1~2个数量级。Vilardi和Palma^[18]合成制备了Cu/Fe纳米粒子,用于去除溶液中NO₃⁻,研究了脱硝机理并成功建立了拟一级和拟二级吸附动力学模型。韩文亮等^[19]通过改性手段制备并表征了蒙脱石搭载纳米Ni-Fe的复合材料(Ni-Fe/蒙脱石),考察了污染物和纳米材料质量浓度、温度、溶液初始pH值、超声辅助等对其降解十溴二苯醚(BDE209)的影响,结果表明蒙脱石、纳米Ni及超声本身基本不降解BDE209,但制备成复合材料后,加快了nZVI对BDE209的降解速率。

因为在纳米零价铁表面掺杂金属(如Ni、Pd、Cu等)可以使纳米零价铁反应过程中产生氢气,氢气对C-Cl键以及双键有较强的破坏能力,发挥其还原作用,所以金属修饰后的纳米零价铁能更好的应用于有机污染物的去除。但此法存在显著的弊端,由于存在另一种金属的引入,材料制备和使用过程中金属的释放将可能造成二次污染。

2.2 硫化改性

研究^[20]认为硫元素易与金属铁生成各种铁硫化物,硫化后的纳米铁产生的电子倾向于传递到有机污染物而不是水分子,在一定程度上抑制了铁的析氢速率。为克服纳米零价铁易团聚、易氧化、电子选择性差等缺陷,引入硫对纳米铁进行改性,制备了硫化纳米铁复合材料(S-nZVI),提高ZVI对水中污染物的选择性^[21]。目前研究了S-nZVI对水溶液中亚甲基蓝(MB)^[22]和重金属的去除效果^[23-26],发现掺杂硫元素可以改善ZVI的聚集状态,提高其对各种有机化合物和金属(胶体)的吸附;并且硫化和氧化作用提高了Fe的腐蚀速率,增强了对重金属的去除效率;S/Fe摩尔比对吸附去除率也有显著影响。总之,S-nZVI对污染物的反应活性主要取决于溶液化学(例如:水中溶解氧浓度^[23-24]、水体pH值^[26])、S/Fe摩尔比^[25]、硫化方法^[25]、S-ZVI的老化时间^[26]、混合速率^[26]。

2.3 表面活性剂包裹法

表面活性剂主要是通过通过在 nZVI 表面加入含有憎水基和亲水基的活性剂,从而改变纳米颗粒表面的电荷分布,以产生空间位阻作用和静电作用来降低纳米零价铁的团聚现象,形成较小粒径的纳米颗粒,达到提高 nZVI 分散性的目的,并进一步增强纳米零价铁的抗氧化能力。具有负表面电荷的聚合物可以用作改性的良好选择,常见的均聚物有聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚(苯乙烯)磺酸酯(PSS)和聚乙二醇(PEG)。

Chang 等^[27]使用可生物降解的无毒高分子聚合物 PV3A 作为表面活性剂来制备 nZVI,获得了粒径为 15 nm、化学性质稳定并且分散性能较好的固体化合物,其表面效应以及迁移性能都得到了增强。杨佳诚等^[28]利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对 nZVI 进行改性,制备出表面被 PMMA 包覆具有壳-核结构的复合纳米材料,增强了 nZVI 的分散稳定性,使 nZVI 的出水质量得到改善,其流体动力学尺寸增加了 60 倍。Wang 等^[29]通过检测证实了聚合物或聚电解质(如聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素等)的官能团可提供空间位阻斥力,从而可以降低 nZVI 颗粒之间的团聚而提高了其稳定性能。Zhang 等^[30]以壳聚糖为包裹物,成功制备出平均粒径在 20~150 nm 之间的壳聚糖基纳米零价铁,该物质与普通铁粉相比具有较高的抗氧化能力和分散性。

2.4 多孔固体材料负载法

负载技术是将纳米零价铁负载到固体载体上,达到减少纳米零价铁颗粒之间团聚的目的,进一步增强纳米零价铁在环境介质中的迁移能力,从而提高其修复能力。同时,负载技术所使用的大部分载体都是多孔材料且具有较强的吸附能力,比如活性炭、沸石、膨润土、蒙脱石、粉煤灰等,可以增强纳米颗粒对污染物的吸附能力,从而提高其反应速率。

Pan 等^[31]使用分子筛 MCM-48 作为载体制备了负载型纳米零价铁,结果表明 MCM-48 载体能有效降低纳米零价铁的团聚现象,在 60 min 内对亚甲蓝废水的脱色能力可达 $853 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Nicolásv 等^[32]研究了沸石(Z)和蒙脱石(Mt)负载纳米级零价铁(nZVI)对 Pb^{2+} 的吸附能力,结果表明两种结构都显示了对 Pb^{2+} 去除的高效率和速度,最高可达 99.0% ($0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),较高的吸附能力可归因于粘土和铁纳米颗粒之间的协同行为。

Li G 等^[33]在制备纳米零价铁的过程中,使用有机膨润土作为负载载体,并考察了其对于 2,4-二氯苯酚的去除效果,结果表明有机膨润土负载的纳米零价铁对硝基苯的去除率可达 73.5%。Li X G 等^[34]以低成本天然黏土(HJ 黏土)为载体成功合成了一种新型纳米零价铁(nZVI)复合材料,并测试了 nZVI 颗粒对偶氮染料甲基橙(MO)的水溶液脱色效果。结果表明协同效应导致 nZVI 颗粒在复合材料上的分散性提高并利用性更加有效,HJ 黏土不仅作为 nZVI 纳米粒子的载体,而且通过“吸附-增强还原”机制有助于 nZVI 纳米粒子的脱色效果,HJ-nZVI 的高效去污使其在各种修复应用中具有很大的潜力。

大量研究^[35-36]证明,黏土负载 nZVI 颗粒没有明显的团聚现象,并且能够很好地不连续地分散在黏土载体中,同时吸附、还原和催化作用之间有很好的协同作用,更加有利于土壤中重金属污染的修复。

2.5 超声波辅助法

超声波辅助用于合成 nZVI 的过程中,其主要目的是提高纳米零价铁颗粒的分散性,从而对 nZVI 颗粒间的相互团聚现象起到一定程度的抑制作用。

Zhou 等^[37]提出了一种由高活性纳米零价铁(nZVI)和超声(US)结合去除铬的综合技术,认为超声不仅增加了颗粒有效表面积,而且活化了 nZVI 粒子的表面,为化学反应提供了许多新的反应位点,大大提高了还原 Cr(VI)的速率和效率。此外,超声波还可以去除覆盖在 nZVI 颗粒表面的产品,从而帮助它们保留足够的活性位点以去除 Cr(VI),在 nZVI/Cr(VI)反应体系中引入超声可有效降低活化能 E_a 值,有利于去除 Cr(VI)。

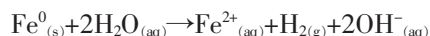
Yuan 等^[38]采用还原法合成了累托石支撑的纳米级零价铁(nZVI/R),发现在超声(US)条件下,nZVI/R 复合材料在 20 min 内对甲基橙和甲硝唑的降解率分别超过 93%和 97%,分别是不含 US 的 nZVI/R 复合材料的 1.7 和 1.8 倍。

Gao 等^[39]研究了超声辐照下过硫酸盐(PS)活化的纳米零价铁(nZVI)材料对普萘洛尔(PRO)的降解,表明较高的超声功率有利于 PRO 降解,并且 US/nZVI/PS 工艺是一种很有前途的处理预诱导水污染物的策略。

3 纳米零价铁的去污机理

3.1 纳米零价铁的还原性

零价铁的化学性质相对比较活泼,具有很大的电负性,其标准电位相对较低,可与溶解氧(DO)和水发生电化学/腐蚀反应导致表面氧化。FeO被氧化成亚铁(Fe^{2+})离子,使其能够有效地向污染物提供电子,并将污染物转化为还原态。反应式如下^[40]



因此理论上, Fe^0 可以去除任何比其电负性-0.440 V具有更高还原电位的污染物。例如去除重金属六价铬的反应机理为:纳米零价铁会迅速吸附一部分溶液中的六价铬,然后迅速将自身电子转移给六价铬还原成三价铬,并将三价铬沉淀固定在颗粒表面,如图1所示^[41]。

零价铁在偏酸性环境中可以将一些有机物、重金属离子和染料还原,并且使毒性较大的重金属离子转变为毒性较小的低价态重金属离子或重金属单质,然后通过沉淀等方法去除;也可以直接将染料还原为胺基有机物,因胺基有机物颜色淡,而且易被氧化分解,因此可使废水中的色度降低;它也可以将一些难降解的大分子有机物降解为小分子物质,提高污水的可生化性,为进一步的生化处理提供基础。

3.2 微电解作用

零价铁具有电化学性质,铁可以和碳化铁或其他成分之间形成许多小的原电池,在每个原电池周围均可产生一个电场,污水中存在许多极性分子、细小的污染物和稳定的胶体,这些物质受到电场力的作用会发生电泳运动,向相反电荷的电极方向移动,最终聚集在电极上形成大颗粒的沉淀而被去除;另外,在电极反应中产生的[H]和 Fe^{2+} 能与废水中很多物质发生氧化还原作用,因此可以使大分子物质分解成小分子中间体;可以破坏染料的发色剂或助色基,使之断裂而失去发色能力;也可以使某些难生化降解的化学物质变成易生化处理的物质,从而提高水的可生化性。

3.3 铁的混凝吸附作用

用零价铁处理废水时,在酸性条件下会产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,它们是很好的絮凝剂。在有氧气条件下把溶液的pH值调至碱性时,会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝沉淀,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是胶体絮凝剂,它的吸附能力高于一般药剂水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})$ 的吸附能力。这样,废水中原有的悬浮物和构成色度的不溶性染料均可被其吸附凝聚。在电池反应的产物中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 也和一些无机物发生反应生成沉淀物从而去除这些无机物,以减少其对后续生化工段的毒害性。如 S^{2-} 、 CN^- 等将生成 FeS 、 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 等沉淀而被去除。

4 纳米零价铁材料的应用

nZVI可以通过还原和吸附去除多种污染物(见表1),包括有机物、重金属、阴离子等。作为一种新兴的环境纳米材料,纳米零价铁复合材料在废水和土壤污染修复上有着较为广泛的应用。

4.1 重金属离子污染修复

工业的发展使得重金属离子污染日益严重,处理重金属污染的传统方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法等,而采用纳米零价铁来去除重金属具有修复所需时间短、效率高等显著的优点,

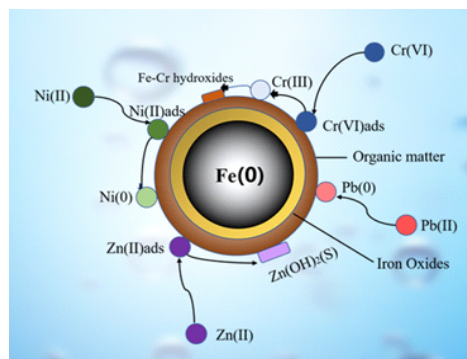


图1 纳米零价铁的壳核结构及和重金属反应机理示意图^[41]

表1 纳米零价铁去除污染物种类

种类	污染物
重金属离子	Hg^+ , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
杀虫剂	DDT, 林丹
有机染料	酸性红、柯衣定
氯代有机物	三氯甲烷、二氯甲烷、四氯化碳
有机卤代物	卤化烷烃、卤化芳香烃、PCBs
无机离子	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , ClO_4^- , NO_3^-

因而成为国内外研究的热点。

Liu 等^[42]利用壳聚糖/零价铁纳米粒子(CS-nZVI)与戊二醛(GLA)交联后去处理被污染的沉积物中的重金属,结果表明其机械强度、稳定性和分离效率均有明显提高。Boubakri^[43]在碱性介质中用自制的生物改性剂海洋波西多尼亚生物质对 nZVI 粒子进行功能化改性,通过对三种重金属离子 Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)的吸附动力学和等温吸附实验,显示纳米材料表现出了较高的反应活性和吸附率。蒋婷等^[44]利用液相化学沉淀法制备的纳米零价铁/活性炭(nZVI/AC)是一种潜在的重金属修复材料,对锑 Sb(V)具有很好的去除效果,去除率达到 76.2%。Mahmoud 等^[45]为了增强 nZVI 吸附能力,用二乙烯三胺(DETA)对其进行修饰,然后用 2-吡啶甲酸(PY)功能化开发了一种高效纳米材料,用于去除水中的 Co(II)、Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Hg(II)离子和放射性核素,研究表明合成的纳米复合材料用于去除真实水基质(自来水、海水废水和模拟放射性废水)中的 Co(II)、Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Hg(II)和放射性核素,去除率在 90%~100%之间。

4.2 偶氮染料的降解

印染废水的合成染料中有一半的染料是带有-N=N-发色基团的偶氮类染料,而偶氮类染料很难进行生物降解,传统的印染废水处理无法对偶氮染料进行有效处理。采用零价铁处理偶氮染料废水近几年得到了研究者的广泛关注^[46-47]。

Kecic 等^[48]研究发现,纳米零价铁在适当的条件会与废水中的偶氮染料发生反应,使分子中的偶氮键发生断裂,破坏染料的发色基团或助色基团,从而达到使染料废水脱色的目的。孟静瑜^[49]采用浸渍-液相还原-还原沉淀法将 nZVI 负载在活性炭上,并且引入重金属 Pd 制备了负载型的复合 Pd/nZVI/GAC 材料,结果表明 Pd/nZVI/GAC 材料能够有效降低水溶液中亚甲基蓝和硝基苯浓度,且去除效果比单独使用 nZVI 和 GAC 效果都要好,证明通过将零价铁负载到活性炭上并引入惰性金属 Pd 能有效提高材料的反应活性及化学效能。Fetyan 等^[50]研究了酵母在有无纳米零价铁存在下对直接蓝 71 偶氮染料的脱色和降解,阐明了染料降解的代谢途径。结果表明,在没有纳米零价铁存在下 72 h 后染料去除率为 96%,但当有 0.1% nZVI 的存在时 48 h 后染料去除率就达到 100%,说明纳米零价铁在染料去除方面有突出的催化作用。Reza 等^[51]用过氧化氢(H₂O₂)/纳米零价铁(nZVI)和过硫酸盐(S₂O₈²⁻)/nZVI 工艺从水溶液中降解偶氮染料酸性红 14(AR14),结果表明零价铁(Fe⁰)的存在加速了染料降解。

4.3 氯代有机物的去除

氯代有机污染物是一类很难进行生物降解的污染物质,包括四氯化碳、五氯苯酚、氯仿、有机氯农药以及多氯联苯等,环境中的氯代有机污染物如何高效的去除也成为了人们关注的热点。

姚静波等^[52]用纳米零价铁(nZVI)和过氧化钙(CaO₂)组成非均相类芬顿试剂,降解土壤淋洗废液中的 α -六氯环己烷(α -HCH),研究其降解效能及机制,结果表明,两者联合降解 α -HCH 具有较好协同作用。Phenrat 等^[53]用聚电解质对纳米级零价铁颗粒(nZVIs)进行修饰改性,并用于降解三氯乙烯(TCE)等污染物,评估 TCE 脱氯率和反应副产物。结果表明,用聚天门酸酯(PAP)修饰裸 nZVIs 后,形成的 PAP 层似乎限制了裸 nZVIs 对 TCE 脱氯率的不利影响,另外使用聚丙烯酰胺改性 nZVIs 的 TCE 脱氯率也显著提高。原因是 PAP 等带电小分子在地下水逐渐解吸,有助于恢复 nZVI 的反应性。Zhang 等人^[54]采用液相沉淀法合成了纳米级零价铁-颗粒活性炭复合材料(RAC-nZVI),并用于去除水中氯化脂肪烃(CAHs),RAC-nZVI 对 CAHs 的去除能力依次为:四氯乙烯>1,1,1-三氯乙烷>三氯乙烯,表明在地下水修复中具有良好的应用潜力。

Tian 等^[55]研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定纳米零价铁(PVP-nZVI)的特性及其与表面活性剂在三氯乙烯(TCE)污染土壤中的应用,结果表明 PVP-nZVI 的 TCE 脱氯效率约为 84.73%,并且 PVP-nZVI 与 SDS 联用时的效率比与 CTAB 联用提高约 20%,因此 PVP-nZVI 与 SDS 的应用为 TCE 污染土壤提供了一种潜在的修复方法。

潘煜等^[56]为解决纳米零价金属在水中暴露出的极易聚集与氧化的问题,使用铜作为纳米零价铁(nZVI)的复合金属,制得纳米 Fe/Cu 双金属,并用羧甲基纤维素钠(CMC)对其包覆改性,结果表明,改性之后的材料具有更大的尺寸以及比表面积,且抗氧化性得到显著增强,脱氯效率达到 90.3%,且脱氯过程和产物发生明显改变。

Dong 等^[57]认为用硫化物改性纳米零价铁是一种降解地下水中三氯乙烯的有效材料,探讨了硫化处理再生老化 nZVI 的可行性。结果表明 FeS 层能够缓解氧化引起的 nZVI 表面钝化,并且增强 TCE 脱氯效果,比裸 nZVI 表现出更高的反应性,说明 nZVI 的硫化处理确实延长了其使用寿命,硫化处理是一种很有前途的活化 nZVI 的方法。

Liu 等^[58]采用单宁酸(TA)作为稳定剂合成了高活性的 Fe-Pd 纳米粒子(NPs),并对所生成的 Fe 离子进行清除,以保持两种有机氯的快速脱氯。结果表明,由于 TA 与铁离子络合,使对氯酚和氟苯尼考的脱氯效率提高 40 倍和 10 倍,可为处理铁离子沉淀引起的 nZVI 钝化提供新的方法,有利于开发寿命长、高效的 nZVI 材料。

Shang 等^[59]将生物炭负载纳米零价铁(nZVI)和钯(Pd)制备出复合材料,用于去除氯苯污染的地下水,研究表明,48 h 后 1,2,4-TCB 去除率达到 98.8%,因此 ZVI/Biochar 微电解耦合技术是将来作为修复 1,2,4-TCB 污染的地下水的有效功能材料。

4.4 硝基芳香族化合物的降解

硝基苯类化合物(Nitrobenzene, NB)是一类毒性较强的化合物,其结构稳定,不易降解,被人体吸收会造成中毒甚至死亡。有研究表明^[60],零价铁所具有的强还原性能将苯环上的硝基还原成为苯胺类化合物,苯胺类化合物易被降解,从而达到降解硝基苯化合物的目的。

姚海瑞等^[61]认为纳米零价铁颗粒的表层包覆物对其催化 Fenton 反应作用功效影响明显,他们在实验制备并得到 FeOOH 包覆的 nZVI,考察了其催化 Fenton 反应降解硝基苯的可能性及作用特点,结果表明,nZVI 具有催化 Fenton 反应降解 NB 的能力,其降解率可达到 92%,可见 FeOOH 包覆的 nZVI 催化 Fenton 反应处理废水中 NB 具有一定的可行性。

Wang 等^[62]认为颗粒活性炭(GAC)负载铁(nZVI)是一种非常有效的降解有机污染物和重金属的复合材料,研究合成了 nZVI/GA 并应用于多种亚硝胺的降解,结果表明亚硝胺被 GAC 吸附后被 Fe⁰ 还原,还原产物主要为仲胺、硝酸盐和亚硝酸盐。与裸 nZVI 和 GAC 相比,nZVI/GAC 对 6 种亚硝胺去除率最初非常快,6 种亚硝胺最高去除率分别为 76.1%(n-硝基二甲胺, nDMA)、84.7%(n-硝基 somethylelamine, nMEA)、89.8%(n-硝基二乙胺, nDEA)、93.5%(n-硝基-正丙胺, nDPA)、95.7%(n-硝基-正丁胺, nDBA)和 80.4%(n-硝基喹啉, nMor)。

Zhang 等^[63]将生物炭改性的硫化 nZVI (S-nZVI@BC)添加到上流式厌氧污泥层(UASB)中,研究其对硝基苯(NB)厌氧生物降解的促进作用及其对微生物群落结构的影响,最终认为 S-nZVI@BC 耦合系统处理含 NB 废水具有较高的长期运行和全面应用的潜力。

Wei 等^[64]为了解决纳米零价铁稳定性差、易聚集和铁浸出等问题,将 ZVI 分布在橡树木屑衍生的生物炭(BC)上,获得 nZVI/BC 复合材料并用于高效还原硝基苯(NB),结果表明,nZVI/BC 比裸 nZVI 和 BC 简单相加对 NB 的去除率更高,在生物炭上添加 nZVI 除具有较高的反应活性外,还显著地减轻了 Fe 的浸出,提高了 nZVI 的耐久性。

刘嘉夫等^[65]用纳米零价铁(nZVI)和厌氧微生物(AD)组合体系降解废水中的硝基苯,结果表明,与单独 nZVI 体系、AD 体系相比,nZVI-AD 体系对硝基苯的降解效果更好,在最佳条件下硝基苯降解率达到 72.5%,并且厌氧微生物和纳米零价铁之间存在明显的协同作用。

Zhang 等^[66]为了增强纳米零价铁(nZVI)的反应性和迁移性,并提高 nZVI 进入低渗透区(LPZs)以便降低硝基苯(NB)的排放效率,使用黄原胶和乳化油对 nZVI 进行改性,结果表明可以获得较高的稳定性和更大反应性,并增强 nZVI 进入 LPZs 来处理 NB 的效果。

朱颖一等^[67]采用前置硫化合成法制备了硫化纳米铁(S-nZVI),并研究其对硝基苯(NB)污染地下水的修复效能,结果表明 S-nZVI 是以 Fe⁰ 为核心、硫化铁化合物为外壳的颗粒,可以有效抑制 S-nZVI 颗粒的团聚,具有较好的分散性,与 nZVI 相比,S-nZVI 对 NB 的去除效率更高,最高去除率可达 99.65%,并且在砂柱中具有更强的穿透能力;另外纳米颗粒在砂柱中的迁移行为也受水流速度^[68]、水体化学组成^[69]、以及水饱和度等因素的影响。

4.5 硝酸盐废水的处理

硝酸盐是全球水富营养化的主要原因,也是湖泊、河流、水库等地表水恢复中最具挑战性的污染物之一,利用纳米零价铁来去除工业废水中的硝酸盐也是化学反硝化的研究热点之一。

Wei 等^[70]制备了无害化产品纳米零价铁/生物炭复合材料(nZVI/BC),以去除地下水中的硝酸盐。结果表明,在最佳条件下 nZVI/BC 对硝酸盐的去除效果达到 97.0%,其中 60.1%的硝酸盐被选择性地转化为二氮,说明 nZVI/BC 是一种很有前途的修复硝酸盐污染地下水的替代品。

Anbia 等^[71]以冶金级硅粉为原料制备出金字塔型结构硅(PSi),再化学活化纳米零价铁(nZVI)用于去除硝酸盐,结果显示,在 PSi 涂层上 nZVI 粒子的尺寸在 30~100 nm 之间,不会由于电磁引力而团聚,并且 nZVI/PSi 复合材料的协同作用明显提高了硝酸盐的去除率。

Khalil 等^[72]将纳米零价铁负载在热改性活性炭上制得 nFe(0)/AC,从反应转化率、吸附能力和动力学等方面提高了对硝酸盐的还原和磷酸盐的吸附,它在迁移性和稳定性方面比裸 nZVI 更有效。结果表明, nFe(0)/AC 对硝酸还原的影响显著,比 nZVI 处理效率提高 27%~83%。

Shubair 等^[73]利用铜金属修饰零价铁表面纳米级零价铁(即双金属纳米铁/铜粒子)在多孔介质中考察去除硝酸盐的效率,结果表明,纳米 Fe/Cu 颗粒对模拟地下水硝酸盐的去除效果优于 nZVI,在多层多孔介质中使用纳米 Fe/Cu 颗粒可以有效地提高硝酸盐的去除效果。

Diao 等^[74]研究了一种用排水中酸性矿基改性的新型纳米零价铁(acid mine drainage-based, AMD-based nZVI)对硝酸盐和诺氟沙星(NOR)的修复,实验结果表明,AMD-based nZVI 对硝酸还原的催化活性优于铁盐基纳米零价铁(铁盐基 nZVI),其最佳效率在 120 min 可达 96%。

Wang Z Y 等^[75]研究了在好氧条件下 Pd 修饰 nZVI 对 *Alcaligenes* sp. TB 菌生长、代谢和反硝化性能的影响,结果表明,在 28 h 内 nZVI/Pd 协同 *Alcaligenes* sp. TB 对硝酸盐去除率提高了 31.5%,亚硝酸盐积累降低了 18.1%。

Wang J 等^[76]报道了一种新的封装在氮碳(NC)薄层中的纳米铁掺杂氮(FeN)颗粒结构,通过选择性地将硝酸盐(NO_3^-)还原为二氮(N_2)而实现高效反硝化作用,这种铁基纳米材料克服了传统催化剂的缺点,它避免了贵金属和有毒重金属(如 Pd、Pt、Cu、Ni)的使用,并最大限度地减少了与纳米零价铁(nZVI)反应产生的不良副产物(如氨),为水净化、废物处理和环境修复提供了广阔的前景。

5 纳米零价铁复合材料的迁移性能

纳米零价铁(nZVI)已被证明适用于修复受污染的含水层。但它们通常聚集得很快,导致迁移距离非常有限,这妨碍了它们的应用,而纳米颗粒在多孔介质中的截留一般涉及到三种机理:(1)纳米颗粒与介质的直接相互作用(截留);(2)重力沉降;(3)由于布朗运动引起的扩散^[77]。He 等人^[78]研究表明,CMC 稳定的 nZVI 在壤土/沙土填充柱中的穿透率达到 98%,而对于未稳定的 nZVI 其穿透率不及 0.2%。Lin 等^[79]采用聚丙烯酸(PAA)和羧甲基纤维素(CMC)合成了两种粒径较细的稳定型 nZVI (PnZVI 和 CnZVI)。结果表明,PnZVI 的粒径均匀稳定在 12 nm 左右,而数十个直径为 1~3 nm 的 CnZVI 粒子团聚在一起成二次粒子。PnZVI 和 CnZVI 均呈非晶态结构,稳定剂通过羧基以双齿桥接的形式与粒子表面结合,可以提供静电和空间排斥,防止粒子聚集。另外,在典型的地下水 Ca^{2+} 浓度中,PnZVI 的流动性优于 CnZVI,但高浓度 Ca^{2+} (40 mM)对 CnZVI 迁移率的影响小于 PnZVI,推测得出增大孔隙流速会增强稳定 nZVI 的流度。

Yang 等^[80]合成包覆 $\text{FeOOH}(\text{SiO}_2@\text{FeOOH}@\text{Fe})$ 的介孔氧化硅微球负载 nZVI,并通过多孔介质中的运输研究其迁移率。 $\text{SiO}_2@\text{FeOOH}@\text{Fe}$ 对十溴二苯醚(BDE209)的降解比“裸”nZVI 更加有效,且其在粒状介质中的迁移率优于裸 nZVI。在天然有机质(NOM)存在时,增加 NOM 可以降低沙粒的团聚,对 $\text{SiO}_2@\text{FeOOH}@\text{Fe}$ 的迁移率有积极的影响,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的增加会压缩 $\text{SiO}_2@\text{FeOOH}@\text{Fe}$ 的扩散双层,导致迁移率降低。

Zhou 等^[81]以酸改性废岩棉(ARW)为载体,利用零价铁(ZVI)纳米颗粒制备了一种新型纳米复合材料 ARWZ。研究表明,当 ARWZ 加载到微/纳米网络结构的滤棉中,所得到的系统可以作为有效控制 Cr(VI)迁移

的优秀滤层。

Kanel 等^[82]研究表明聚丙烯酸稳定的 nZVI 能够穿透 50 cm×2 cm×28.5 cm 的沙土盒而不呈现明显的截留。大量研究经验表明,改善 nZVI 迁移性能的关键是控制颗粒聚集以及颗粒的稳定化^[83]。

目前,在仅有的少量有关 nZVI 改性材料迁移方面的研究中,几乎是涉及单独 nZVI 改性材料的迁移行为研究,而有关 nZVI 改性材料携带有机或无机污染物共迁移方面的研究报道甚少。

6 结语与展望

纳米粒子在修复方面不仅降低了环境中潜在有害无机金属物质的浓度,而且免去了现场修复设备搭建的投入。通过以上评述分析认为,nZVI 类材料是一种有效的、多用途的原位污染净化工具。我国在纳米零价铁相关研究领域十几年来持续蓬勃发展,同时,值得注意的是,相较于在污水污染治理方面的应用,改性纳米零价铁在土壤污染物原位修复方面效果更好,可行性更佳。但相关课题进展较缓慢,改性纳米铁的研究仍然缺少足够的实验验证和实践经验,进一步的研究有望促进改性 nZVI 复合材料的开发与利用,更早期地将技术运用于实际土壤污染修复中。

鉴于对 nZVI 的发展前景十分看好,大量的研究在不同领域开展,尤其是纳米材料在污染原位修复的实际应用方面。有必要开展更深入的研究,不仅要在治理过程之前评估改性 nZVI 复合材料使用安全性,而且修复后 nZVI 复合材料携带污染物的迁移与归趋也是另一个重要的方面,确定各种修饰方法将如何影响 nZVI 复合材料的发展历程及其对生物体的影响,最终解决 nZVI 复合材料应用产生的后果。

参考文献:

- [1] GILLHAM R W, O'HANNESIN S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Groundwater*, 1994, 32(6): 958-967.
- [2] GLAVEE G N, KLABUNDE K J, SORENSEN C M, *et al.* Chemistry of borohydride reduction of iron (II) and iron (III) ions in aqueous and non-aqueous media: Formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders[J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34(1): 28-35.
- [3] ZHANG Y L, SU Y M, ZHOU X F, *et al.* A new insight on the core-shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb (II) sequestration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 685-693.
- [4] 黄潇月, 王伟, 凌岚, 等. 纳米零价铁与重金属的反应:“核-壳”结构在重金属去除中的作用[J]. *化学学报*, 2017, 75: 529-537.
- [5] ZHAO Y, CUI G, WANG J, *et al.* Effects of ionic liquids on the characteristics of synthesized nano Fe (0) particles[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(21): 10435-10441.
- [6] 谢青青, 姚楠. 纳米零价铁的制备及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(6): 2208-2214.
- [7] BUTTER K, PHILIPSE A P, VROEGE G J. Synthesis and properties of iron ferrofluids[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 252(1-3): 853-855.
- [8] SEKSHAR M S, MARQUARDT D, JANIAC C, *et al.* Use of a 4,5-dicyanoimidazolate anion based ionic liquid for the synthesis of iron and silver nanoparticles[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(13): 5476-5484.
- [9] 王佳琦, 庞宏伟, 唐昊, 等. 碳热还原法制备的碳载零价铁对水中 U(VI) 的去除研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(3): 186-191.
- [10] 李铁龙, 金朝晖, 刘海水, 等. Span/Tween 混合表面活性剂微乳液制备纳米铁及脱硝研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(4): 672-675.
- [11] JOSEYPHUS R J, SHINODA K, KODAMA D, *et al.* Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(2): 487-493.
- [12] HUANG L, WENG X, CHEN Z, *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 130: 295-301.
- [13] ZEYNEP Y. Engineered iron nanoparticles via green routes and their applications for textile wastewater treatment[J]. *Proceedings*, 2018, 2(11): 27-30.
- [14] SCHRICK B, BLOUG H, JONES A D, *et al.* Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(12): 5140-5147.
- [15] LIN C H, SHIH Y H, MACFARLANE J. Amphiphilic compounds enhance the dechlorination of pentachlorophenol with Ni/Fe bimetallic nanopar-

- icles[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262(2): 59–67.
- [16] TAN L, LIANG B, CHENG W, *et al.* Effect of solvent on debromination of decabromodiphenyl ether by Ni/Fe nanoparticles and nano zero-valent iron particles[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(21): 22172–22182.
- [17] KUSTOV L M, FINASHINA E D, SHUVALOVA E V, *et al.* Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination[J]. Environment International, 2011, 37(6): 1044–1052.
- [18] VILARDI G, PALMA L D. Kinetic study of nitrate removal from aqueous solutions using copper-coated iron nanoparticles[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(3): 359–365.
- [19] 韩文亮, 陈海明. 蒙脱石搭载纳米 Ni-Fe 超声降解十溴二苯醚[J]. 化工进展, 2018, 37(1): 350–358.
- [20] GONG Y Y, TANG J C, ZHAO D Y. Application of Iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review[J]. Water Research, 2016, 89: 309–320.
- [21] LI J X, ZHANG X Y, SUN Y, *et al.* Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(23): 13533–13544.
- [22] 褚玲, 徐琪, 张宏. 硫化纳米铁的制备及其对亚甲基蓝的去除[J]. 工业安全与环保, 2020, 46(1): 76–79.
- [23] SHAO Q Q, XU C H, WANG Y H, *et al.* Dynamic interactions between sulfidated zerovalent iron and dissolved oxygen: mechanistic insights for enhanced chromate removal[J]. Water Research, 2018, 135(5): 322–330.
- [24] LI J X, ZHANG X Y, LIU M C, *et al.* Enhanced reactivity and electron selectivity of sulfidated zerovalent iron toward chromate under aerobic conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(5): 2988–2997.
- [25] WANG Y H, SHAO Q Q, HUANG S S, *et al.* High performance and simultaneous sequestration of Cr(VI) and Sb(III) by sulfidated zerovalent iron[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 191: 436–444.
- [26] HUANG S S, XU C H, SHAO Q Q, *et al.* Sulfide-modified zerovalent iron for enhanced antimonite sequestration: Characterization, performance, and reaction mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 539–547.
- [27] CHANG Y C, HUANG S C, CHEN K F. Evaluation of the effects of nanoscale zero-valent iron (nZVI) dispersants on intrinsic biodegradation of trichloroethylene (TCE)[J]. Water Science and Technology, 2014, 69(11): 2357–2363.
- [28] YANG J G. Synthesis of stabilized nZVI composites and their reduction efficacy toward metronidazole and organic dyes in waters[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [29] 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(1): 616–622.
- [30] ZHANG Q, ZHAO D L, FENG S J, *et al.* Synthesis of nanoscale zero-valent iron loaded chitosan for synergistically enhanced removal of U(VI) based on adsorption and reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 552(9): 735–743.
- [31] PAN J M, CHENG Y, WEI Y Y, *et al.* Preparation and characterization of nZVI-MCM-48 mesoporous molecular sieves and its mechanism for treatment of methylene blue wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(22–24): 4520–4526.
- [32] NICOLÁSV A M, BALTAZAR S E, GARCÍA A, *et al.* Nanoscale zero valent supported by zeolite and montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301(1): 371–380.
- [33] LI G, XU Q Y, JIN X Y, *et al.* Enhanced adsorption and Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution using organobentonite supported nZVI[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197(5): 401–406.
- [34] LI X G, ZHAO Y, XI B D, *et al.* Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergistic effect, efficiency optimization and mechanism[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 52(2): 8–17.
- [35] RAO W X, LV G C, WANG D Y, *et al.* Enhanced degradation of Rh 6G by zero valent iron loaded on two typical clay minerals with different structures under microwave irradiation[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6(9): 463–469.
- [36] 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(3): 336–350.
- [37] ZHOU X B, LV B H, ZHOU Z M, *et al.* Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281(11): 155–163.
- [38] YUAN N, ZHANG G K, GUO S, *et al.* Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported

- nanoscale zero-valent iron[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 28(1):62–68.
- [39] GAO Y Q, GAO N Y, WANG W, *et al.* Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 49(11):33–40.
- [40] ZHANG W X. Nanoscale Iron particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(3/4):323–332.
- [41] FANG Y, WEN J, ZHANG H B, *et al.* Enhancing Cr(VI) reduction and immobilization by magnetic core-shell structured nZVI@MOF derivative hybrids[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260(5):114021.
- [42] LIU T, SUN Y, WANG Z L. Stabilized chitosan/FeO-nanoparticle beads to remove heavy metals from polluted sediments[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(5):1090–1097.
- [43] BOUBAKRI S, DJEBBI M A, BOUAZIZ Z, *et al.* Nanoscale zero-valent iron functionalized *Posidonia oceanica* marine biomass for heavy metal removal from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10):27879–27896.
- [44] 蒋婷, 鲍玥, 李威, 等. nZVI/AC 复合材料对水中镉的去除[J]. *环境科学*, 2017, 38(11):4632–4640.
- [45] MAHMOUD M E, AHMEDSAAD E, SOLIMAN M A, *et al.* Removal of radioactive cobalt/zinc and some heavy metals from water using diethylenetriamine/2-pyridinecarboxaldehyde supported on nZVI[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 145(3):1102–1111.
- [46] 易可欣, 徐丽华, 黄少剑, 等. 纳米 FeO/FeS 复合材料制备及降解偶氮染料废水[J]. *水处理技术*, 2019, 45(3):23–27.
- [47] 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, 36(6):664–672.
- [48] GVOIĆ V, KERKEZ D V, PRICA M, *et al.* Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202(11):65–80.
- [49] 孟瑞静. 复合纳米 Pd/nZVI/GAC 的制备及其对难降解有机污染物去除研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2016.
- [50] FETVAN N A H, ABDEL A A Z, ISMAIL I M, *et al.* Oxidative decolorization of direct blue 71 azo dye by *Saccharomyces cerevisiae* catalyzed by nano zero-valent iron[J]. *Annual Research and Review in Biology*, 2016, 11(2):1–12.
- [51] REZA S M, ABDOLLAH D, HASAN Z N, *et al.* Degradation of azo dye Acid Red 14 (AR14) from aqueous solution using H₂O₂/nZVI and S₂O₈²⁻/nZVI processes in the presence of UV irradiation[J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(8):1173–1183.
- [52] 姚静波, 周杰, 王明新, 等. 新纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α -HCH[J]. *环境科学*, 2018, 39(11):5142–5150.
- [53] PHENRAT T, SCHOENFELDER D, KIRSCHLING T L, *et al.* Adsorbed poly(aspartate) coating limits the adverse effects of dissolved groundwater solutes on Fe⁰ nanoparticle reactivity with trichloroethylene[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(3):7157–7169.
- [54] ZHANG W, XIAO T, LIU N, *et al.* The removal of chlorinated aliphatic hydrocarbons from water using reactive activated carbon: The influence of synthesis factors and reaction environments[J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(10):1328–1339.
- [55] TIAN H F, LIANG Y, YANG D G, *et al.* Characteristics of PVP-stabilised nZVI and application to dechlorination of soil-sorbed TCE with ionic surfactant[J]. *Chemosphere*, 2020, 239(1):124807(1–8).
- [56] 潘煜, 孙力平, 张婷婷, 等. CMC 改性的纳米 Fe/Cu 双金属去除 2,4-二氯苯酚的研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(1):1174–1182.
- [57] DONG H R, ZHANG C, DENG J M, *et al.* Factors influencing degradation of trichloroethylene by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron in aqueous solution[J]. *Water Research*, 2018, 135(5):1–10.
- [58] LIU M Y, HUANG R L, CHE M D, *et al.* Tannic acid-assisted fabrication of Fe-Pd nanoparticles for stable rapid dechlorination of two organochlorides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352(11):716–721.
- [59] SHANG X, YANG L, YANG D, *et al.* Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium[J]. *Chemosphere*, 2020, 249(6):126518(1–10).
- [60] JIAO W Z, QIN Y J, LUO S, *et al.* Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321(8):564–571.
- [61] 姚海瑞, 张江华, 徐欣, 等. FeOOH 包覆纳米零价铁颗粒催化 Fenton 反应降解硝基苯[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(6):1002–1007.
- [62] WANG W F, WANG J, GUO Y L, *et al.* Removal of multiple nitrosamines from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon: Influencing factors and reaction mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639(10):934–943.

- [63] ZHANG D J, SHEN J Y, SHI H F, *et al.* Substantially enhanced anaerobic reduction of nitrobenzene by biochar stabilized sulfide-modified nanoscale zero-valent iron: Process and mechanisms[J]. *Environment International*, 2019, 131(10): 105020.
- [64] WEI G, ZHANG J, LUO J, *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported on biochar for the highly efficient removal of nitrobenzene[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(4): 1-11.
- [65] 刘嘉夫, 齐昕, 邵明明. 纳米零价铁对硝基苯厌氧降解效能的影响研究[J]. *工业水处理*, 2019, 38(6): 57-60.
- [66] ZHANG M Y, DONG Y, GAO S, *et al.* Effective stabilization and distribution of emulsified nanoscale zero-valent iron by xanthan for enhanced nitrobenzene removal[J]. *Chemosphere*, 2019, 223(5): 375-382.
- [67] 朱颖一, 王城晨, 王明新, 等. 硫化纳米铁反应带修复硝基苯污染地下水[J]. *中国环境科学*, 2020, 26(2): 670-680.
- [68] 冯刚, 徐楠, 李祖玲, 等. 流速对 nTiO₂ 和磷酸盐迁移的影响及模型分析[J]. *苏州科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 35(1): 56-59.
- [69] 徐小婷, 王聪磊, 徐楠, 等. 腐殖酸和磷酸盐对纳米 TiO₂ 颗粒迁移的影响[J]. *苏州科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(4): 42-46.
- [70] WEI A L, MA J, CHEN J J, *et al.* Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353(11): 595-605.
- [71] ANBIA M, KAMEL L. Preparation of pyramids structured silicon as a support for nano sized zero valent iron particles for nitrate removal from water[J]. *Silicon*, 2018, 10(5): 1851-1859.
- [72] KHALIL A M E, ELJAMAL O, AMEN T W, *et al.* Scrutiny of interference effect of ions and organic matters on water treatment using supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(13): 1-13.
- [73] SHUBAIR T, ELJAMAL O, KHALIL A M E, *et al.* Multilayer system of nanoscale zero valent iron and Nano-Fe/Cu particles for nitrate removal in porous media[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 193: 242-254.
- [74] DIAO Z H, QIAN W, LEI Z X, *et al.* Insights on the nitrate reduction and norfloxacin oxidation over a novel nanoscale zero valent iron particle: Reactivity, products, and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660(4): 541-549.
- [75] WANG Z Y, CHEN C, LIU H, *et al.* Enhanced denitrification performance of *Alcaligenes* sp. TB by Pd stimulating to produce membrane adaptation mechanism coupled with nanoscale zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708(3): 135063.
- [76] WANG J, LING L, DENG Z L, *et al.* Nitrogen-doped iron for selective catalytic reduction of nitrate to dinitrogen[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(11): 926-933.
- [77] 胡正勋. 稳定型纳米零价铁对重金属污染河道底泥的修复及其迁移性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [78] HE F, ZHAO D Y, LIU J C, *et al.* Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(46): 29-34.
- [79] LIN Y H, TSENG H H, WEY M Y, *et al.* Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(10): 2260-2267.
- [80] YANG Z M, QIU X H, FANG Z Q, *et al.* Transport of nano zero-valent iron supported by mesoporous silica microspheres in porous media[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(12): 1800-1805.
- [81] ZHOU L L, LI R R, ZHANG G L, *et al.* Zero-valent iron nanoparticles supported by functionalized waste rock wool for efficient removal of hexavalent chromium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339(5): 85-96.
- [82] KANEL S R, GOSWAMI R R, CLEMENT T P, *et al.* Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 896-900.
- [83] QUINN J, GEIGER C, CLAUSEN C, *et al.* Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1309-1318.

Preparation and fluorescence properties of organic azaacene materials

LI Yang¹, LING Songtao¹, FAN Tiantian¹, ZHU Xiaolin¹, ZHANG Qijian², LI Jingni¹, ZHANG Jinlei¹, MA Chunlan¹
(1.School of Physical Science and Technology, SUST, Suzhou 215009, China; 2.School of Materials Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: A novel organic azaacene molecule Ph-OMe has been successfully prepared. The UV-vis absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence quantum yield of Ph-OMe were systematically investigated. Through spectral analysis and theoretical calculation, we examined the optical property and fluorescence quantum yield of Ph-OMe. The result indicates that Ph-OMe exhibits blue fluorescence and that the fluorescence quantum yield is about 8%, which demonstrates the potential of blue luminescence characteristics. By investigating the fluorescence property of Ph-OMe and discussing the application prospect of organic azaacene materials in the luminescence field, this paper offers an efficient idea for constructing high performance luminescent materials and devices.

Key words: azaacene material; conjugated compound; organic semiconductor; luminescent material; fluorescence property

责任编辑:李文杰

~~~~~  
(上接第 12 页)

## A review of nanometer zero-valent iron composites preparation and their application in environmental pollution improvement

XU Nan, WANG Fang\*

(School of Environmental Science and Engineering, SUST, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Nanometer zero-valent iron (nZVI) and its composite materials are efficient remediation materials in controlling the environmental contaminants. nZVI exhibits unique adsorption and reduction capacity due to its Fe<sup>0</sup>/Fe-oxide core-shell structure, so that it has been widely used in the remediation of organic matters and heavy metals in soil and groundwater. In this paper, based on the comprehensive understanding of the physical and chemical properties of nZVI, the preparation and application of modified nZVI composites in environmental pollution control were fully reviewed, and the underlying mechanism controlling the removal of contaminants was investigated, and the application of nZVI in the remediation of wastewater and soil was further analyzed. Compared with the application of nZVI in waste-water treatment, the modified nZVI composites show better performance, greater feasibility and higher transportability in the remediation of organic matter and heavy metal contaminated soil. However, it need further study of modified nZVI composites, the migration with contaminants, and ecological environment safety.

**Key words:** nanometer zero-valent iron (nZVI); composite materials; modification; heavy metals; organic pollutant

责任编辑:李文杰