DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2023.11.003

硫化纳米零价铁去除重(类)金属研究进展

梁 莉^{1,2},李伟英^{1,2*},周淑云³

(1.同济大学环境科学与工程学院,上海 200092;

2.污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092; 3.江苏银羊不锈钢管业有限公司,江苏 南通 226000)

摘 要: 重(类)金属作为一类毒性高、难生物降解的优先污染物,对生态系统及人体健康具有极大威胁,因此必须采取有效技术对其进行处理。硫化纳米零价铁(S-nZVI)因易分散、反应活性强、电子选择性高等优势,被广泛应用于 水中多种污染物的去除。本文系统地综述了S-nZVI在重(类)金属去除中的研究进展,包括S-nZVI对不同重(类)金 属的去除机制,S/Fe摩尔比、合成方式、硫化剂种类及不同反应条件(初始pH、溶解氧、共存物质)对重(类)金属去除 效能的影响,S-nZVI对其它环境介质(土壤、污泥)及形态(络合态)重金属的作用效能,最后对未来研究方向进行展

望,以期为S-nZVI对重(类)金属修复提供理论及技术指导。 关键词:硫化纳米零价铁;重(类)金属;去除机制;环境介质 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3770(2023)11-0013-008

工业生产过程(诸如采矿、冶炼、电镀)会产生大 量含有重(类)金属的废水,常见有毒重(类)金属有 铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)、铜(Cu)、铅(Pb)、汞(Hg) 等^[1]。长期接触含有重(类)金属的废水、食物可对 人体健康造成严重危害^[2]。目前针对重(类)金属的 去除技术主要包括吸附、沉淀、离子交换、膜分离等, 但这些技术因成本高、去除效率低、反应后产生二次 污染等问题限制了其大规模应用^[3]。

过去二十年,纳米零价铁(nZVI)作为一种广谱 型环境功能材料被广泛应用于有机物、重金属、细菌 等多种污染物的去除中^[45]。nZVI具有独特的核-壳 结构,其中核为强还原性的Fe⁰,壳为制备过程中产 生的铁氧化物(主要包含FeOOH)^[5]。nZVI对卤代 有机物的降解机制主要为还原作用^[6];其对重(类) 金属的去除机制与重(类)金属的标准电极电势密切 相关,主要包含吸附、还原、共沉淀作用^[7];其对细菌 和其它苯系类有机物的去除,需要向反应体系中外 加氧化剂,利用产生的活性氧(诸如羟基自由基、硫 酸根自由基)实现细菌的灭活和有机物的开环降 解^[4-6]。尽管nZVI可实现多种污染物的去除,但在 实际应用中由于其磁性较强易团聚,从而抑制了其 与目标污染物的有效接触。同时,nZVI电子选择性 差,极易和除目标污染物外的其它电子受体(诸如水、 氧气、共存离子)发生副反应,致使其氧化失活^[6]。

针对 nZVI 易团聚、反应活性低的问题,研究者 通过在其表面负载表面活性剂、双金属加以改善^[6], 但有关提高其电子选择性的改性技术相对较少。近 年来,研究人员发现对 nZVI 进行硫化处理后,形成 的硫化纳米零价铁(S-nZVI)具有较高的分散性、反 应活性和电子选择性^[8-10],主要原因为:1)硫化过程 会形成 FeS_x,和铁氧化物相比 FeS_x的电子传输能力 优于铁氧化物,可加速电子从 Fe⁰向目标污染物的 转移^[8];2)形成的 FeS_x具有疏水性,可有效抑制 nZVI和其它电子受体间的副反应^[9];3)FeS_x自身具 有还原性,有利于卤代有机物/重(类)金属还原去 除,同时 FeS_x可与多种重金属作用,形成溶解度较 低的金属硫化物^[11]。

截止目前,有关S-nZVI去除污染物的综述文章

收稿日期:2022-10-10

基金项目:国家重点研发计划(No. 2021YFC3201304);中国工程院科技发展战略研究项目(No. 04002380114);江苏银羊不锈钢管业有限 公司企业项目(20202847)

作者简介:梁 莉(1993-),女,博士研究生,研究方向为环境功能材料与污染物作用机制;电子邮件:1245397315@qq.com 通讯作者:李伟英,教授,博士生导师;电子邮件:123lwyktz@tongji.edu.cn

侧重于S/Fe摩尔比、合成方式(一步法和两步法,其 中一步法指将硫化剂和还原剂混合后,逐滴加入含 铁试剂中;两步法指先用液相还原法制备nZVI,然 后将其浸泡于硫化剂溶液中超声处理)、硫化剂种类 (常用硫化剂为连二亚硫酸钠(Na₂S₂O₄)、硫化钠 (Na,S)和硫代硫酸钠(Na,S,O₃))对S-nZVI形貌、微 观结构、电子选择性的影响以及与有机污染物降解 效率的相互交织关系^[8-9,11-12]。研究报道已经证实SnZVI可实现多种重(类)金属(包含Cr(VI)、Cd(II)、 As(III) As(V) Ag(I) Hg(II) Cu(II) Bb(II) Sb(III))的有效去除^[10,13-15],但有关S-nZVI去除重(类) 金属的全面系统性综述较少。S-nZVI去除污染物 时,其反应活性除与其自身结构、组分相关外,还与反 应条件(诸如溶液 pH、溶解氧(DO)、共存物质)密切 相关。本文将系统地总结S-nZVI对重(类)金属的去 除机制以及环境条件对其去除效果的影响,以期为 S-nZVI实现重(类)金属污染修复提供理论指导。

1 S-nZVI去除Cr(VI)

环境中Cr主要源于印染、电镀、冶炼等工业过 程^[16]。通常Cr在自然界中以两种价态存在(Cr (VI)和Cr(III)),其中Cr(VI)在水中的毒性和溶解 度要远高于Cr(III)^[17]。在pH为2.0~8.0范围内, Cr(VI)以CrO₄⁻²、H₂CrO₄、Cr₂O₇⁻²、HCrO₄⁻四种形式 存在^[18-19],将Cr(VI)转化为Cr(III)对Cr毒性的降 低至关重要。

1.1 作用机制

S-nZVI对Cr(VI)的去除机制与nZVI类似,包 含吸附、还原、共沉淀作用,这三种过程同时发生或 者单独进行(图1)。S-nZVI对Cr(VI)的吸附作用包 含两方面:1)通过静电作用产生的物理吸附,在酸性 条件下S-nZVI带正电,有利于Cr(VI)通过静电作用 吸附于S-nZVI表面,静电作用产生的物理吸附通常 发生在反应的初始阶段,使得Cr(VI)从溶液中扩散 至S-nZVI表面,与S-nZVI充分接触,有利于后续铁 氧化物吸附以及还原作用的发生:2)反应过程中随 着S-nZVI腐蚀,产生铁氧化物的吸附作用。S-nZVI 对Cr(VI)还原作用包含均相和非均相还原,其中均 相还原主要依赖于S-nZVI腐蚀产生的溶解态Fe²⁺和 S²⁻;非均相还原作用发生在固-液界面,即Fe(0)、结构 态 Fe(II)、S²⁻/S₂²⁻向吸附在 S-nZVI 表面的 Cr(VI)传 递电子,实现Cr(VI)还原。大量研究中X-射线光电 子能谱(XPS)结果显示,与Cr(VI)反应后,在S-nZVI 表面检测到Cr(III)特征峰,同时Fe(0)、Fe(II)以及 S^{2} 特征峰所占峰面积降低,其中 S^{2}/S_{2}^{2} 被氧化为 S^{0} 和 SO_{4}^{2} ,充分说明S-nZVI中实现Cr(VI)还原的组分,除Fe(0)和Fe(II)外还包含 $S^{2}/S_{2}^{2-[13,20]}$ 。S-nZVI与Cr(VI)反应通常伴随有阳极Fe(0)氧化溶解,阴极 H^{+} 以及 O_{2} 消耗的电化学过程,会导致反应溶液 pH上升^[21]。X-射线衍射(XRD)及XPS结果显示,Cr(VI)被还原为Cr(III)后,将以 $Cr_{x}Fe_{(1-x)}(OH)_{3}$ 的形式固定于S-nZVI表面^[13]。





1.2 影响因素

1.2.1 S/Fe摩尔比

S/Fe摩尔比即为S-nZVI合成时所用硫化剂与 含铁试剂中S和Fe的物质的量之比,S/Fe摩尔比可 直接影响 S-nZVI 颗粒中各元素组分的占比,进而影 响 S-nZVI 去除污染物的反应活性^[8]。GONG 等^[13] 发现当S/Fe摩尔比从0增加到0.14时,Cr(VI)去除 容量从51.5 mg/g降低至15.8 mg/g,随着S/Fe摩尔比 继续增加至0.21,去除容量升高至68.4 mg/g,主要是 S/Fe摩尔比较低时(S/Fe<0.14)会降低nZVI的比表 面积所致。LV 等^[22]的研究结果与 GONG 等^[13]类 似,S-nZVI对Cr(VI)的去除容量也呈现出随着S/Fe 摩尔比增加先降低后增加的趋势。而XU等^[23]和 ZHUANG 等^[24]的研究结果与 GONG 等^[13]和 LV 等^[22]相反,去除容量呈现先增加后降低的趋势,较高 S/Fe摩尔比对Cr(VI)去除容量产生抑制作用的主要 原因:1)较高S/Fe摩尔比会使S-nZVI颗粒中形成较 多的 FeS,,进而阻碍 Fe(0)向 Cr(VI)传递电子;2)当 S/Fe摩尔比较高时,制备的S-nZVI颗粒中Fe(0)含 量降低,致使Cr(VI)还原的活性位点减少^[24]。

1.2.2 合成方法及硫化剂种类

S-nZVI合成方法以及硫化剂种类对Cr(VI)去除 容量也具有影响。以Na₂S₂O₄为硫化剂,通过一步法 和两步法合成的S-nZVI对Cr(VI)去除容量分别为53 ~244 mg/g和9.5~141 mg/g^[13,21-25];以Na₂S为硫化 剂,一步法和两步法合成的S-nZVI对Cr(VI)去除容 量分别为152 mg/g和4~184 mg/g^[20,26-30];以Na₂S₂O₃ 为硫化剂,一步法和两步法合成的S-nZVI对Cr(VI) 去除容量分别为56 mg/g和9.5~35 mg/g^[21,30-31]。综 上可知,一步法合成的S-nZVI对Cr(VI)去除效果优 于两步法,其中以Na₂S₂O₄为硫化剂时Cr(VI)去除 效果最优,其次为Na₂S,和前两种硫化剂相比, Na₂S₂O₃效果较差。因此,用S-nZVI去除Cr(VI)时, 建议采用一步法以Na₂S₂O₄为硫化剂制备S-nZVI, 以期实现Cr(VI)的高效去除。

1.2.3 初始pH

初始pH(pH₀)对S-nZVI去除污染物影响较大, 一方面可直接影响S-nZVI腐蚀,另一方面改变污染 物带点情况^[24]。随着pH₀增加,不同研究中Cr(VI)去 除容量均逐渐降低^[13,19,22-25,29,31]。XU等^[23]的研究结 果显示,当pH₀从2.0增加至8.0,Cr(VI)去除容量从 122.6 mg/g降至14.1 mg/g。酸性条件有利于Cr(VI) 去除的主要原因是:1)酸性条件下(pH<5.0),S-nZVI 表面带正点,Cr(VI)以HCrO₄形态存在,和其它形态 Cr(VI)相比,HCrO₄的吸附自由能较低,易通过静电 作用吸附于S-nZVI表面^[20,32];2)酸性条件下,S-nZVI 易腐蚀产生较多溶解性Fe²⁺,同时暴露出较多活性位 点,有利于Cr(VI)还原。碱性条件下,S-nZVI表面易 钝化形成致密钝化层,阻碍Cr(VI)与S-nZVI表面活 性位点接触,进而抑制Cr(VI)去除^[13]。

1.2.4 共存物质

XU等^[23]的研究结果显示用S-nZVI去除Cr(VI) 时,共存K⁺、Na⁺对Cr(VI)去除均具有抑制作用,而 CO₃²⁻具有促进作用。LV等^[22]研究了八种离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻和PO₄³⁻) 对S-nZVI去除Cr(VI)的影响,发现除PO₄³⁻具有抑 制作用外,其余七种共存离子对Cr(VI)去除均具有 促进作用。但XU等^[23]、GAO等^[25]、ZHUANG等^[24] 和DENG等^[27]的研究结果显示Ca²⁺、NO₃⁻以及 HCO₃⁻对Cr(VI)去除具有抑制作用,产生差异的主 要原因可能是不同研究中同种离子的研究浓度不 同。YUAN等^[32]的研究结果显示,在S-nZVI去除 Cr(VI)时加入有机酸(包括酒石酸、苹果酸、柠檬酸、 草酸和琥珀酸)可有效提高Cr(VI)去除容量,其中柠 檬酸的促进效果最为显著。和对照组相比,向反应 体系加入6 mmol/L柠檬酸后,Cr(VI)的去除容量可 提高81.4 mg/g。对于含有−COOH和−OH的有机 酸(诸如柠檬酸),促进机制主要是通过提高Cr(VI) 向S-nZVI表面扩散、吸附、络合及S-nZVI对Cr(VI) 的电子选择性;对于仅含有−COOH的有机酸(诸如 草酸),主要通过促进溶解态Fe²⁺产生来提高Cr(VI) 去除效能。DENG等^[27]发现腐殖酸(HA)对Cr(VI) 去除无显著影响。

先前的研究表明nZVI去除Cr(VI)时,反应体系中存在DO,DO作为电子受体可与Cr(VI)竞争电子,使Cr(VI)去除容量从26.7 mg/g降低至21.3 mg/g^[33]。而DU等^[20]和GAO等^[25]的研究结果显示,DO对S-nZVI去除Cr(VI)的去除容量无显著抑制作用,充分说明硫化可提高nZVI的反应活性和电子选择性。

1.3 实际地下水及污泥、土壤介质中Cr(VI)去除

大量实验室小试实验表明,S-nZVI对水相中 Cr(VI)具有较高的去除容量,有关污染场地现场 修复实验较少。BRUMOVSKY等^[34]利用新鲜制备 的S-nZVI对电镀场地Cr污染的地下水进行原位修 复,当S-nZVI注入注射井后,Cr(VI)和总Cr浓度迅 速下降并低于Cr检出限,在S-nZVI加入11个月 后,地下水中仍未检测到溶解态Cr,与此同时对地 下水氧化还原电位(Eh)监测发现,S-nZVI投入后 可显著降低Eh,在整个修复期间Eh始终保持负值, 表明S-nZVI加入后可使地下水保持持续还原状态。 利用XPS和HRTEM对反应6个月后注射井和监测 井中回收的S-nZVI颗粒表征,发现Cr(VI)最后以 Cr_xFe_(1-x)(OH)₃(s)的形态固定于S-nZVI表面。

生活污水、工业废水经处理后,其中含有的有 毒有害物质最后将富集于污泥中,LIU等^[35]研究了 S-nZVI对污泥中Cr(VI)的去除效能及其在使用过 程中对污泥中微生物群落的影响。研究发现S-nZVI 对污泥中Cr(VI)的最大去除容量为35.3 mg/g(当S/ Fe摩尔比为0.05时),XPS结果显示,污泥中S-nZVI 与Cr(VI)作用机制与水相中类似。同时,16S rRNA 测序及低温扫描电子显微镜结果显示,S-nZVI在去 除污泥中Cr(VI)时,会适度影响污泥微生物群落。

S-nZVI可实现水相中Cr(VI)有效去除,随着环境污染日益严重,污染物可发生跨介质交互耦合,因此,有必要探究其它环境介质(诸如土壤)中,S-nZVI对Cr(VI)去除情况。GUAN等^[36]利用S-ZVI修复Cr(VI)污染土壤,研究发现当S/Fe摩尔比为0.05时,质量分数为5%S-ZVI在3h内可实现17.5mg/L

溶解态 Cr(VI)的完全去除,然而在相同实验条件下,反应3d后 ZVI对 Cr(VI)几乎无去除效果。连续浸提实验表明 S-ZVI可促进交换态 Cr(VI)转化为稳定态(铁锰氧化态),同时碱性浸提实验显示经 S-ZVI处理后土壤中Cr(VI)从153.6 mg/kg降至23.4 mg/kg,比相同实验条件下 ZVI的去除效果高5.9倍。XPS结果显示,S-ZVI对土壤中 Cr(VI)去除机制主要为还原作用。反应结束后,利用磁性分离可将 S-ZVI从土壤中分离出来,从而有效降低固定后 Cr(VI)再释放。

2 S-nZVI去除Cd(II)

电镀、电池、染料、塑料加工等工业活动以及农业生产中含磷化肥的使用会向环境中释放 Cd, Cd 在环境中以正二价存在。当pH<8时, Cd呈溶解态 Cd²⁺;当pH>8时, Cd²⁺会发生水解或者以 Cd(OH)₂ 形态沉淀^[10]。

2.1 作用机制

nZVI经硫化处理后,对Cd(II)的主要作用机制会 发生改变,由原来 nZVI表面铁氧化物的吸附作用转 变为与 S-nZVI颗粒中 FeS_x发生置换或者络合作用 (图 2)。S-nZVI对Cd(II)吸附作用包含两方面:1)碱 性条件下,S-nZVI表面带负电,对Cd(II)产生静电吸 附作用,使得Cd(II)从溶液迁移至S-nZVI表面;2)反 应过程中 S-nZVI腐蚀产生铁氧化物的吸附作 用^[10,37-38]。S-nZVI置换/络合作用主要发生在固-液界 面,拉曼光谱(Raman)及XPS结果显示,Cd(II)从溶液 中迁移至 S-nZVI表面后,会与 FeS_x发生置换或者络 合反应,以CdS或者 Fe_(1-x)Cd_xS的形态沉积在 S-nZVI 表面^[37-38]。S-nZVI在反应过程中会被 H⁺腐蚀,产生溶 解态 S²⁻,S²⁻极易和Cd²⁺键合形成难溶CdS^[38]。



图 2 S-nZVI对Cd(II)的去除机理^[37] Fig.2 The removal mechanism of S-nZVI towards Cd(II)^[37]

2.2 影响因素

2.2.1 S/Fe摩尔比

SU 等^[10]和 LV 等^[38]以 Na₂S₂O₄为硫化剂,通过 一步法合成 S-nZVI 去除 Cd(II), SU 等^[10]的研究发 现随着 S/Fe 摩尔比从 0 增加至 0.07 时, Cd(II)去除 容量从 42.5 mg/g降低至 15.0 mg/g,然而随着 S/Fe摩 尔比继续增加,去除容量开始呈现增加趋势,当 S/Fe 摩尔比为0.28时,去除容量达到最大值(85.0 mg/g)。 LV 等^[38]扩大了 S/Fe 摩尔比的研究范围,研究发现 当S/Fe小于0.3时,Cd(II)去除容量随S/Fe摩尔比的 变化与SU等^[10]的研究结果呈现相似的变化趋势, 当 S/Fe 摩尔比大于 0.3 时,去除容量开始呈现下降 趋势。在较低 S 负载量下(S/Fe<0.07), Cd(II) 去除 容量降低的可能原因是Cd(II)通过nZVI吸附或者共 沉淀作用去除受到抑制,同时,在低浓度S负载量下 S-nZVI表面的硫化基团有限,会在一定程度上影响 Cd(II)去除容量^[10];在较高S负载量下(0.07<S/Fe< 0.3),S-nZVI表面具有充足硫化基团,可为Cd(II)去 除提供充足的活性位点,使得Cd(II)具有较高去除 容量^[10, 38]。当S/Fe摩尔比增加到一定程度时(S/Fe >0.3), S-nZVI对Cd(II)去除容量降低,可能是其表 面铁氧化物含量降低所致^[38]。梁等^[39]的研究结果 与SU等^[10]和LV等^[38]不同,在所研究S/Fe摩尔比范 围内(0~1.0), S-nZVI对Cd(II)的去除容量随S/Fe 摩尔比升高持续增加,可能是合成S-nZVI的过程中 所用硫化剂种类不同所致。

2.2.2 合成方法及硫化剂种类

采用一步法以Na₂S₂O₄、Na₂S₂Na₂S₂O₃为硫化剂 合成的S-nZVI对Cd(II)的去除容量分别为5.6~ 90、495、374 mg/g^[10,3740]。同时,除Na₂S₂O₄外,以 Na₂S₂Na₂S₂O₃为硫化剂一步法合成S-nZVI对Cd(II) 的去除容量远高于两步法^[39]。XPS结果显示,新鲜 制备的S-nZVI颗粒中S主要以SO₄²⁻、SO₃²⁻、S_n²⁻、S₂²⁻、 S²⁻五种形态存在^[11],对于Cd(II)而言,S-nZVI对其去 除机制主要是置换/络合、沉淀作用,有助于Cd(II) 去除的S的活性组分主要为S_n²⁻、S₂²⁻、S²⁻。CAO 等^[41]的研究发现,一步法合成的S-nZVI颗粒中氧化 态S(SO₄²⁻和SO₃²⁻)的含量要明显小于两步法,意味 着和两步合成法相比,一步法合成的S-nZVI可为 Cd(II)去除提供更多的活性位点。

2.2.3 pH。及其它环境条件

和 S-nZVI 去除 Cr(VI) 相比, Cd(II) 去除受 pH_0 影响较小, 在 pH_0 为 3.0~9.0 的范围内, Cd(II) 的去 除容量基本保持不变^[10,38-39]。但在酸性 pH_0 下(pH_0 ≤ 4.0),反应过程中会释放出较碱性条件下更多的溶 解态 Fe^[39],因此,在利用 S-nZVI 去除 Cd(II)时,可 将反应体系的 pH_0 控制在弱酸或中性条件,以保障 经 S-nZVI处理后出水中 Cd 和 Fe 同时达标。

S-nZVI 去除 Cd(II)时,共存物质 NO₃⁻、Ca²⁺、 Mg²⁺、HA 对 S-nZVI 的反应速率常数及去除容量均 具有抑制作用^[37-38],其中反应速率常数随共存物质 浓度升高呈现先降低后升高的变化趋势,但去除容量受共存离子浓度影响较小。NO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、HA对 S-nZVI去除 Cd(II)产生抑制的主要原因为:1)影响 S-nZVI颗粒腐蚀;2)与 Cd(II)竞争 S-nZVI表面活性位点。

S-nZVI去除Cd(II)时,反应体系中存在DO会增加Cd(II)的去除容量^[10],主要原因为:1)DO可使SnZVI颗粒中—Fe-S键断裂,形成巯基,有利于Cd(II)吸附去除;2)DO可与S-nZVI颗粒中Fe⁰及FeS_x作用,产生羟基自由基,促进FeS_x中Fe-S键断裂,形成S²⁻与溶液中Cd(II)键合。但WEI等^[40]的研究显示,DO对S-nZVI去除Cd(II)影响较小,可能是反应过程中Cd(II)初始浓度、S-nZVI投加量不同所致。和SU等^[10]的研究相比,WEI等^[40]在利用S-nZVI去除Cd(II)浓度较低、S-nZVI投加量较高,S-nZVI可为Cd(II)浓度较低、S-nZVI投加量较高,使得共存DO的影响较小。

2.3 络合态及土壤介质中Cd(II)去除

生活污水、工业废水、自然水体中的重金属会与 其共存的有机物(诸如乙二胺四乙酸(EDTA)、HA) 发生络合反应以络合态存在,LIANG等^[42]和LIU 等^[43]分别系统研究了 S-nZVI/ZVI 对 Cd(II)-EDTA 和Cd(II)-HA两种络合态Cd(II)的去除效能和作用 机制。LIANG等^[42]发现S-nZVI在缺氧条件下可有 效去除Cd(II)-EDTA,相对于其对游离态Cd(II)的 作用机制,Cd(II)-EDTA的去除机制包含两步置换 作用,即S-nZVI腐蚀产生的Fe(III)首先将Cd(II)从 Cd(II)-EDTA 中置换,随后游离态 Cd(II)与 S-nZVI 中的FeS发生置换形成CdS沉积在S-nZVI颗粒上。 LIU等^[43]在有氧条件下利用S-ZVI去除Cd(II)-HA, 在60min内,S-ZVI可完全去除Cd(II)-HA,S-ZVI 对Cd(II)-HA的去除机制可分为两个阶段,第一 阶段主要为两步置换作用,第二阶段为铁氧化物 的吸附作用。LIANG等^[42]和LIU等^[43]去除络合 态 Cd(II),去除机制产生差异的可能原因是反应体 系中DO含量不同。

S-nZVI在水相Cd(II)的去除中表现出优异的 效能,GUO等^[44]研究了S-nZVI对土壤中Cd(II)的 修复效能和作用机制,研究结果显示经30d处理后, 5g/kgS-nZVI可使97.6%的交换态Cd(II)转化为较 其更加稳定的铁锰氧化态和有机物结合态。同时,土 壤初始pH对Cd(II)去除的影响微乎其微。SEM-EDS、XRD和Raman结果显示,经S-nZVI处理后,Cd (II)以CdO和CdS两种形态被固定在S-nZVI颗粒中。

3 S-nZVI去除As(III)和As(V)

金属冶炼、黄铁矿酸洗、含As化学试剂的使用 等人为活动可产生大量含As废水^[15]。As在环境 中以As(III)和As(V)两种价态存在,和As(V)相 比,As(III)具有更强的稳定性、流动性和溶解 性^[45]。As(III)在1.0<pH<9.0和pH>9.0范围内分别 以H₃AsO₃和H₂AsO₃前形式存在;As(V)在1.0<pH< 2.3、2.3<pH<6.8、6.8<pH<11.6、pH>11.6范围内分别 以H₃AsO₄、H₂AsO₄⁻、HAsO₄⁻²、AsO₄⁻³的形式存在^[15]。 **3.1 作用机制**

S-nZVI可实现水相中As(III)和As(V)的有效 去除,和nZVI相比,S-nZVI对其去除机制会发生变 化,由吸附、还原作用转变为吸附、还原、氧化、沉淀 作用(图3)^[15]。S-nZVI与As(V)反应24h后,As3d 的XPS窄谱扫描结果显示,As主要以As(V)-O和 As(III)-S两种形态存在,其中As(V)-O占主导,表 明S-nZVI对As(V)的作用机制主要为吸附、还原和 沉淀作用;然而与As(III)反应24h后,As3d的XPS 窄谱扫描结果显示,As以As(III)-O、As(III)-S和 As(V)-O三种形态存在,表明除吸附、沉淀作用外, S-nZVI对As(III)的作用机制还包含氧化作用。





3.2 影响因素

3.2.1 S/Fe摩尔比

S-nZVI对As(III)和As(V)去除容量均随S/Fe摩尔比升高呈现先增加后降低的变化趋势^[15],在S/Fe摩尔比为0.1时达到最大值,该摩尔比下As(III)和As(V)的最大去除容量分别为20.0、19.9 mg/g。而WU等^[45]发现S/Fe摩尔比为0.21时,S-nZVI对As(III)的去除容量可达最大为85.8 mg/g,可能是利用S-nZVI去除

As时不同研究中所用 S-nZVI 投加量不同所致。在研究 S/Fe 摩尔比影响时,WU等^[45]和 SINGH P等^[15]分别利用 0.1、0.5 g/L的 S-nZVI 去除 10 mg/L As(III),SINGH P等^[15]的研究可为 As(III)去除提供充足活性位点,使得 S-nZVI 表面未被完全占据,即该投加量下得到的去除容量并非最大值。

3.2.2 pH。及其它环境条件

S-nZVI对As(III)和As(V)的去除容量均随 pH_0 升高而降低^[15,45],对于As(III),碱性条件下(7.0< pH_0 <9.0)去除容量降低主要归因于S-nZVI表面钝 化,阻碍了As(III)与S-nZVI表面活性位点的接触; 对于As(V),碱性条件下去除容量降低除S-nZVI被 钝化外,还包括静电斥力^[15,45]。

共存离子HPO₄²和HCO₃对As(III)去除具有抑制作用,并且抑制作用随其浓度升高而增加,其中HPO₄²产生抑制作用的主要原因为P和As在元素周期表中位于同一族具有相似的化学性质,二者共存时会竞争S-nZVI表面活性位点。HCO₃会与S-nZVI表面的铁氧化物发生络合反应或者与溶解性Fe²⁺作用,形成含铁碳酸盐,从而阻碍As(III)与S-nZVI表面活性位点的接触^[45-46]。

和 SU 等^[10]去除 Cd(II)相似,反应体系中存在 DO 也会提高 As(III)的去除容量^[45],促进机制与 SU 等^[10]的研究结果类似。

3.3 络合态及土壤介质中As(V)修复

S-ZVI可实现HA络合态As(V)(As(V)-HA) 的有效去除,去除机制与Cd(II)-HA类似^[43]。 QIAO等^[47]利用S-ZVI修复土壤中As(V),发现经 硫化处理后ZVI可显著提高对As(V)的修复效能 并促进水溶态As(V)转变为铁锰氧化态。柱实验 发现,As(V)在柱中具有良好滞留性能的条件是S-ZVI与土壤充分混合或位于As(V)迁移的下游侧。 毒性浸出实验表明经S-ZVI修复处理及磁性分离 后,可有效降低土壤中As(V)的浸出。同时,HAN 等^[48]的研究发现经S-nZVI处理后,可降低As(V)在 赤子爱胜蚓中的生物累积,充分说明S-(n)ZVI在土 壤As(V)的修复中具有广阔的应用前景。

4 S-nZVI去除其它重(类)金属

除上述重(类)金属外,S-nZVI还可实现Ag(I)、 Hg(II)、Cu(II)、Pb(II)、Sb(III)的有效去除^[14,49]。 对于Ag(I)、Hg(II),S-nZVI对其去除机制主要为置 换作用;对于Cu(II)、Pb(II),去除机制除置换作用 外还包括络合作用^[14];对于Sb(III),去除机制主要 为吸附和氧化作用^[49]。

截止目前,有关反应条件对S-nZVI去除Ag(I)、 Hg(II)、Cu(II)影响相关研究报道较少。XU等^[50]研究 发现,S-nZVI对Pb(II)的去除容量随S/Fe摩尔比升高 呈现先增加后降低的变化趋势,当S/Fe摩尔比为0.14 时达到最大去除容量97.3 mg/g。pH₀对Pb(II)去除容 量影响的变化趋势与S/Fe摩尔比相似,当pH₀为5.0 时,去除容量达到最大值120 mg/g。LIU等^[49]的研 究结果显示,S-nZVI对Sb(III)的去除容量随S/Fe摩 尔比升高而增加,随pH₀升高而降低。反应体系中 存在DO会促进Sb(III)去除;共存离子SiO₄⁴⁺、CO₃²⁺、 PO₄³⁻对Sb(III)去除具有抑制作用,相比上述三种离 子,CI⁻和NO⁻产生的抑制作用较弱。

5 结论与展望

综上可知,S-nZVI可实现多形态(游离态和络合态)、多介质(水、土壤)Cr(VI)、Cd(II)、As(III)、As(V)等重(类)金属的有效去除。和nZVI相比,硫化会改变nZVI对重(类)金属的作用机制,同时,S-nZVI对 重金属的去除效能更高,并且受环境条件影响较小, 使其可成为工业废水、地下水及土壤重(类)金属修 复的普适性材料,但S-nZVI用于重(类)金属修复时 还存在一些问题亟需解决:

1)S-nZVI去除Cr(VI)时,各还原组分(Fe(0)、 结构态Fe(II)、S²⁻/S₂²⁻)对其去除均有贡献,贡献率分 别为多少,有待进一步实验量化。

2)S-nZVI去除重(类)金属时,反应过程中产生的铁氧化物对其具有一定吸附作用,应对吸附作用 占比进行定量,以期提高重(类)金属的去除稳定性。

3) 某些工业活动(诸如电子垃圾清洗)产生的 工业废水中,通常呈现重金属和有机物共存的现 象, S-nZVI 对重金属-有机物复合污染的去除效能 有待进一步研究。

4)S-nZVI与重(类)金属反应后,重(类)金属将 富集在S-nZVI颗粒中,多数重(类)金属为工业生产 不可或缺元素,因研发重(类)金属回收技术,使其资 源化回收、循环利用,以期构建水质安全与资源回收 的绿色可持续水系统。

参考文献:

- FANG L, LI L, QU Z, et al. A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater [J].Journal of Hazardous Materials,2018,342:617-624.
- [2] AN H, PARK B, KIM D. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution[J]. Water Research, 2001, 35(15):

3551-3556.

- [3] PUNIA P, BHARTI M K, DHAR R, et al. Recent advances in detection and removal of heavy metals from contaminated water [J].Chem Bio Eng Reviews,2022,9(3):1-20.
- [4] DUAN W J, GAO J F, ZHANG W Z, et al. Elimination of antibiotic resistance genes in waste activated sludge by persulfate treatment during the process of sludge dewatering[J]. Bioresource Technology,2020,311:123509.
- [5] LI X, LIU L. Recent advances in nanoscale zero-valent iron/ oxidant system as a treatment for contaminated water and soil[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9:106276.
- [6] GUAN X H, SUN Y K, QIN H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. Water Research,2015,75:224-248.
- [7] LI X Q, ZHANG W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) [J]. Journal of Physical Chemistry C,2007,111:6939-6946.
- [8] GARCIA A N, ZHANG Y Y, GHOSHAL S, et al. Recent advances in sulfidated zerovalent iron for contaminant transformation[J]. Environmental Science & Technology,2021,55:8464-8483.
- [9] LI J X, ZHANG X Y, SUN Y K, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination[J]. Environmental Science & Technology,2017,51(23):13533-13544.
- [10] SU Y M, ADELEYE A S, KELLER A A, et al. Magnetic sulfidemodified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal[J].Water Research,2015,74:47-57.
- [11] FAN D M, LAN Y, TRATNYEK P G, et al. Sulfidation of ironbased materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation[J]. Environmental Science & Technology,2017,51:13070-13085.
- [12] 顾凯丽,李浩贞,张晋华,等.硫化零价铁去除水中污染物的效能 及交互机制[J].化学进展,2021,33(10):1812-1822.
- [13] GONG Y Y, GAI L S, TANG J C, et al. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles [J].Science of the Total Environment,2017,595:743-751.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] DUAN L F, DAI Y S, SHI L J, et al. Humic acid addition sequence and concentration affect sulfur incorporation, electron transfer, and reactivity of sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere,2022,294:133826.
- [17] JING Q, YOU W H, TONG L, et al. Response surface design for removal of Cr(VI) by hydrogel-supported sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI@H)[J].Water Science & Technology,2021,84: 1190-1205.

- [18] DIGIACOMO F, TOBLER D J, HELD T, et al. Immobilization of Cr(VI) by sulphate green rust and sulphidized nanoscale zerovalent iron in sand media: batch and column studies[J]. Geochemical Transactions,2020,21:8.
- [19] HE X, CUI G D, ZHANG Q M, et al. Application of sulfidemodified nanoscale zerovalent iron electrodes for electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil in a threedimensional electrode system[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9:106791.
- [20] DU J K, BAO J G, LU C H, et al. Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS@Fe(0) particles[J]. Water Research, 2016,102:73-81.
- [21] LI H Z, ZHANG J H, GU K L, et al. Sulfidation of zerovalent iron for improving the selectivity toward Cr(VI) in oxic water: Involvements of FeS_x[J].Journal of Hazardous Materials,2021,409: 124498.
- [22] LV D, ZHOU J S, CAO Z, et al. Mechanism and influence factors of chromium(VI) removal by sulfide-modified nanoscale zerovalent iron[J].Chemosphere,2019,224:306-315.
- [23] XU H, GAO M X, HU X, et al. A novel preparation of S-nZVI and its high efficient removal of Cr(VI) in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,416:125924.
- [24] ZHUANG M, WANG H, QI L, et al. Production of activated biochar via a self-blowing strategy-supported sulfidated nanoscale zerovalent iron with enhanced reactivity and stability for Cr(VI) reduction[J].Journal of Cleaner Production,2021,315:128108.
- [25] 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.
- [26] DAI Y S, DUAN L F, DU W Y, et al. Morphology and structure of in situ FeS affect Cr(VI) removal by sulfidated microscale zerovalent iron with short-term ultrasonication[J]. Chemosphere, 2022, 290:133372.
- [27] DENG M J, WANG X J, LI Y, et al. Reduction and immobilization of Cr(VI) in aqueous solutions by blast furnace slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. Science of the Total Environment,2020,743:140722.
- [28] 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 & Technology, 2018,52:2988-2997.
- [29] ZHANG L, ZHANG Y, GAO X Y, et al. Insights on the effects of pH and Fe(II) regeneration during the chromate sequestration by sulfidated zero-valent iron[J].Chemical Engineering Journal, 2019, 378:122115.
- [30] ZHOU C D, HAN C Y, MIN X Z, et al. Effect of different sulfur precursors on efficient chromium(VI) removal by ZSM-5 zeolite supporting sulfide nano zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal,2022,427:131515.
- [31] ZHAO C H, LIU L, YANG X N, et al. Pyrolysis temperature and feedstock affected Cr(VI) removal capacity of sulfidated zerovalent iron: Importance of surface area and electrical

conductivity[J].Chemosphere,2022,296:133927.

- [32] 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,2022,423:127240.
- [33] MU Y, WU H, AI Z H. Negative impact of oxygen molecular activation on Cr(VI) removal with core-shell Fe@Fe₂O₃ nanowires [J].Journal of Hazardous Materials,2015,298:1-10.
- [34] BRUMOYSKY M, OBORN J, LACINA P, et al. Sulfidated nanoscale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,405:124665.
- [35] LIU N, GONG Y X, PENG X X, et al. A win-win solution to chromate removal by sulfidated nanoscale zero-valent iron in sludge [J].Journal of Hazardous Materials,2022,432:128683.
- [36] GUAN X H, YANG H Y, SUN Y K, et al. Enhanced immobilization of chromium(VI) in soil using sulfidated zerovalent iron[J].Chemosphere,2019,228:370-376.
- [37] LIANG L, LI X Q, LIN Z, et al. The removal of Cd by sulfidated nanoscale zero-valent iron: The structural, chemical bonding evolution and the reaction kinetics[J]. Chemical Engineering Journal,2020,382:122933.
- [38] LV D, ZHOU X X, ZHOU J S, et al. Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for cadmium(II) removal from aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2018, 442:114-123.
- [39] 梁莉,李筱琴.硫化纳米零价铁(S-nZVI)对水体中镉的去除研究 [J].环境科学学报,2019,39(4):1166-1173.
- [40] WEI X P, GUO Z Y, 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.
- [41] CAO Z , XU J , LI H , et al. Dechlorination and defluorination capability of sulfidized nanoscale zerovalent iron with suppressed water reactivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125900.
- [42] LIANG L, LI W Y, LI Y, et al. Removal of EDTA-chelated Cd^{II} by

sulfidated nanoscale zero-valent iron: Removal mechanisms and influencing factors[J]. Separation and Purification Technology, 2021,276:119332.

- [43] 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, 2022,56:3127-3137.
- [44] GUO Y Q, LI X Q, LIANG L, et al. Immobilization of cadmium in contaminated soils using sulfidated nanoscale zero-valent iron: Effectiveness and remediation mechanism[J].Journal of Hazardous Materials,2021,420:126605.
- [45] WU D, PENG S H, YAN K, 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,2018,6:3039-3048.
- [46] CHENG S, LIU H, ANANG E, et al. Enhanced As(III) sequestration using nanoscale zero-valent iron modified by combination of loading and sulfidation: characterizations, performance, kinetics and mechanism[J]. Water Science & Technology,2021,83:2886-2900.
- [47] QIAO J L, LIU Y, YANG H Y, et al. Remediation of arsenic contaminated soil by sulfidated zero-valent iron[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering,2021,83:11783.
- [48] HAN Z W, SALAWU O A, ZENOBIO J E, et al. Emerging investigator series: immobilization of arsenic in soil by nanoscale zerovalent iron: Role of sulfidation and application of machine learning[J].Environmental Science: Nano,2021,8:619-633.
- [49] 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]. Science of the Total Environment, 2020,736:139629.
- [50] XU H, LI X G, GAO M X, et al. Chitosan and biochar synergize the efficient elimination of lead from wastewater by sulfidised nano-zero-valent iron[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2022,10:107101.

The Advance of the Removal of Metal(Loid)s by Sulfidated Nanoscale Zero-Valent Iron

LIANG Li^{1,2}, LI Weiying^{1,2*}, ZHOU Shuyun³

(1.College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Shanghai 200092, China; 3.Jiangsu Yinyang Stainless Steel Pipe Co., Ltd, Nantong 214000, China)

Abstract: Metal(loid)s are one of the priority pollutants with high toxicity and non-biodegradability, which pose a great threat to the ecosystem and human health. Therefore, some effective technologies must be taken to remediate metal(loid)s. Sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI) has been widely used to remove a variety of contaminants due to its easy dispersion, high reactivity, and electron selectivity. In this paper, the advance of the removal of metal(loid)s by S-nZVI was systematically reviewed, including the removal mechanisms of different metal(loid)s by S-nZVI, the influence of S/Fe molar ratio, synthesis methods, sulfidation reagents, and different reaction conditions (including initial solution pH, dissolved oxygen, and co-existing substances) on the performance of S-nZVI towards metal(loid)s removal, and the removal performance of metal(loid)s by S-nZVI in other environmental media (such as soil and sludge) and form (such as chelated metal(loid)s). The research trend related to S-nZVI in the future is also proposed. This study can provide theoretical and technical guidance for the remediation of metal(loid)s by S-nZVI. **Keywords:** sulfidated nanoscale zero-valent iron; metal(loid)s; removal mechanisms; environmental media