

王戌婵,王一鹏,李莉莉,等.S-nZVI 复合材料修复 Cr(VI)和 TCE 复合污染地下水的效能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):841-853.

Wang X C, Wang Y P, Li L L, et al. Performance of S-nZVI composite material for remediation of Cr(VI) and TCE co-contaminated groundwater [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):841-853.

## S-nZVI 复合材料修复 Cr(VI)和 TCE 复合污染地下水的效能

王戌婵,王一鹏,李莉莉,袁路子,赵庆良\*,王广智,薛瑞媛 (哈尔滨工业大学环境学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 以羧甲基壳聚糖(CMCS)、羧甲基纤维素(CMC)为稳定剂,采用一步法合成了两种硫化纳米零价铁(S-nZVI)复合材料,通过 SEM-EDS、FTIR、XPS 对其表面形貌、官能团组成和表面化学性质进行了表征;通过静态吸附试验分析了两种 S-nZVI 对 Cr(VI)和三氯乙烯(TCE)的去除性能和去除机制;同时考查了最优材料对地下水 pH 值和共存阴离子的抗干扰能力.结果表明:CMCS、CMC 表面含有多种官能团可与 S-nZVI 之间形成共价键,提高 S-nZVI 颗粒的分散性.两种 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)的吸附动力学及对 TCE 的降解动力学过程分别可通过准二级动力学模型和拟一级动力学模型进行拟合;Langmuir 模型可以较好地模拟两种 S-nZVI 复合材料去除 Cr(VI)的等温吸附过程,其中以 CMCS 作为稳定剂的 S-nZVI 复合材料(CMCS-S-nZVI)对 Cr(VI)的最大吸附量最高,为 79.46mg/g;pH 值在 6~9 范围及  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的离子浓度对 CMCS-S-nZVI 去除 Cr(VI)、TCE 效能无显著影响.在进行工程应用时,应特别注意  $\text{Cl}^-$  可能产生的负面影响.本研究结果,可为高效开展可渗透反应格栅(PRB)技术修复地下水氯代烃和重金属复合污染提供理论支持.

**关键词:** 硫化纳米零价铁; 地下水; 六价铬; 三氯乙烯; 可渗透反应格栅

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0841-13

**Performance of S-nZVI composite material for remediation of Cr(VI) and TCE co-contaminated groundwater.** WANG Xu-chan, WANG Yi-peng, LI Li-li, YUAN Lu-zi, ZHAO Qing-liang\*, WANG Guang-zhi, XUE Rui-yuan (State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 841-853

**Abstract:** Using carboxymethyl chitosan (CMCS) and carboxymethyl cellulose (CMC) as stabilizers, two sulfidated nano zero-valent iron (S-nZVI) composite materials were synthesized in one-step. The apparent morphology, functional group composition, and surface chemical properties of the materials were characterized using SEM-EDS, FTIR, and XPS. Static adsorption experiments were conducted to analyze the removal performance and mechanisms of Cr(VI) and trichloroethylene (TCE) by the two S-nZVI materials. Furthermore, the resistance of the optimal material to interference from groundwater pH and coexisting anions was evaluated. The results showed that CMCS and CMC surfaces contained various functional groups that could form covalent bonds with S-nZVI, improving the dispersion of the sulfidated nano zerovalent iron particles. The adsorption kinetics of Cr(VI) and the degradation kinetics of TCE by the two S-nZVI composite materials were described by pseudo-second-order kinetic models and pseudo-first-order kinetic models, respectively. The isothermal adsorption process of Cr(VI) removal by the two S-nZVI composite materials was capable of being simulated by the Langmuir model. Moreover, the S-nZVI composite material stabilized with CMCS (CMCS-S-nZVI) presented the highest maximum adsorption capacity for Cr(VI), which was recorded as 79.46mg/g. The removal efficiency of Cr(VI) and TCE by CMCS-S-nZVI was not significantly affected by pH in the range of 6~9 or by the presence of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . During engineering applications, the possible negative effects of  $\text{Cl}^-$  should be paid special attention to. These findings provide theoretical guidance for the effective implementation of permeable reactive barrier (PRB) technology to remediate groundwater contaminated by chlorinated hydrocarbons and heavy metals.

**Key words:** sulfidated nano zero-valent iron; groundwater; Cr(VI); trichloroethylene; permeable reactive barrier

随着工业进程的发展,工厂、炼油厂、矿山等工业活动不断向环境中释放重金属和持久性有机污染物,使得二者复合污染的现象普遍存在<sup>[1]</sup>.Cr(VI)和 TCE 常共存于地下水中<sup>[2]</sup>,其污染潜力大、污染范围广<sup>[3]</sup>,亟需寻找修复 Cr(VI)和 TCE 复合污染地下

水的有效方法.

可渗透反应墙(PRB)技术简便高效,对 Cr(VI)和

收稿日期: 2024-07-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803802)

\* 责任作者, 教授, zhq1962@163.com

TCE 污染地下水修复成效初显,其介质选择是关键.纳米零价铁(nZVI)有还原吸附性能<sup>[4]</sup>,却因易氧化失活、团聚、分散迁移性差及低氯代有机物脱氯能力有限<sup>[5]</sup>,应用受限.对此,国内外积极研究 nZVI 材料

改性用于 PRB 修复.国外研究中,载体负载改性备受关注,如以活性炭<sup>[6]</sup>、生物炭<sup>[7]</sup>负载 nZVI,借助载体特性优化稳定性与分散性;在表面性质改性方面,利用硫化物<sup>[8]</sup>等调控,强化电子转移;还制备 nZVI 复合材料,如与其他金属<sup>[9]</sup>或金属氧化物<sup>[10]</sup>复合实现协同作用.国内在新型载体研发上,采用生物炭<sup>[11]</sup>、凹凸棒土<sup>[12]</sup>等本土材料,增强 nZVI 可行性与稳定性;在改性技术优化时,通过精准调控改性剂用量与反应条件<sup>[13]</sup>,以及探索等离子体<sup>[14]</sup>、微波<sup>[15]</sup>辅助等新型改性法,提升反应活性.

在上述研究背景下,本研究聚焦于进一步提升 nZVI 材料去除 Cr(VI)和 TCE 复合污染的性能.采用 S-nZVI 固定于聚合物的方式,增强胶体稳定性与骨料尺寸控制能力.高分子聚合物的可电离基团能与 S-nZVI 形成共价键<sup>[16]</sup>,阴离子聚合高分子电解质羧甲基纤维素(CMC)常用于含氯有机物<sup>[17]</sup>和重金属<sup>[18]</sup>去除研究,其羧基离子与 nZVI 形成单或双分子层,低浓度时对悬浮液分散性作用有限且有团聚现象<sup>[19]</sup>.羧甲基壳聚糖(CMCS)含羧基与氨基,可与 S-nZVI 成共价键提升分散性,其稳定 S-nZVI 效果尚无研究.CMC 和 CMCS 环境友好且可生物降解.因此,本研究在改性方法上,同步硫化与聚合物改性制备 S-nZVI 复合材料,以期显著提升对氯代有机物降解及 Cr(VI)去除能力,克服传统纳米零价铁脱氯与重金属去除缺陷.材料优选研究中,用 CMC 和 CMCS 改性 S-nZVI 并对比,探究对 Cr(VI)和 TCE 去除效果及影响因素,为选材提供依据并填补 CMCS 稳定 S-nZVI 研究空白.

本文通过对 nZVI 同时进行硫化改性和聚合物改性制得 S-nZVI 复合材料,结合材料表征和动力学热力学分析阐述其对 Cr(VI)和 TCE 的去除机制,探究并优选最佳复合材料以实现 Cr(VI)和 TCE 复合污染地下水的最佳去除效能,考察材料投加量、pH 和共存干扰离子对优选复合材料去除污染物的影响,并对反应机理进行探讨.研究结果可为开展高效 PRB 技术修复地下水氯代烃和重金属复合污染提供理论支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

分析级 CMCS、CMC、TCE、重铬酸钾、硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、硼氢化钠、硫酸钠、盐酸、氢氧化钠、氯化钠、硝酸钠购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.所有化学品均未进一步纯化.所有实验使用去离子水,并用氮气吹脱处理 45min 以上,以模拟实际地下水溶解氧含量.

### 1.2 S-nZVI 复合材料的制备

基于一法合成 S-nZVI 复合材料.将 750mL 含有 CMC、CMCS(0.3wt%)和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.71g/L)的混合溶液在厌氧环境( $\text{N}_2 > 99.99\%$ )搅拌 30min.随后将 100mL 含有  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (0.435g/L)、0.1%NaOH 和  $\text{NaBH}_4$ (19g/L)的混合溶液以 1 滴/秒的速率滴加至反应体系,并在 500r/min 下搅拌 1h.抽滤得到的固体用去离子水和乙醇反复洗涤 3 次,冷冻干燥 24h,得到理论 S/Fe 物质的量比为 0.05 和理论 Fe/载体基质质量比为 0.25 的 S-nZVI 复合材料,分别记为 CMCS-S-nZVI 和 CMC-S-nZVI.

### 1.3 静态去除试验

1.3.1 吸附性能 分别取 0.1g S-nZVI、CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 加入 100mL 2mg/L Cr(VI)、10mg/L Cr(VI)、5mg/L TCE 单一污染物溶液,以及 0.1g CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 加入 100mL 2mg/L Cr(VI)与 5mg/L TCE 混合溶液中测试其吸附性能.所有反应体系均在 25℃ 的恒温震荡箱中以 180r/min 的转速均匀震荡,在反应过程中取上清液测定 Cr(VI)、TCE 浓度.

1.3.2 吸附动力学试验 分别取 0.1g CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 加入含有 100mL 10mg/L Cr(VI)溶液中,在 25℃ 的恒温震荡箱中以 180r/min 分别震荡 2h,在反应过程中取上清液,测定 Cr(VI)浓度.采用拟一级动力学(PFO)、二级动力学(PSO)和颗粒内扩散(IPD)模型对 S-nZVI 复合材料的吸附动力学数据进行拟合,如式(1)~(3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_t = k_{di} t^{0.5} + C_i \quad (3)$$

式中: $q_e$ (mg/g)为平衡去除量; $q_t$ (mg/g)为  $t$  时刻吸附

容量; $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$ 和  $k_{di}(\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5}))$  为拟一级、拟二级、颗粒内扩散吸附速率常数; $t(\text{min})$  表示吸附时间; $C_i$  表示截距。

1.3.3 等温吸附试验 分别取 0.1g CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 分别加入 100mL 10,50,75,100,150mg/L 的 Cr(VI)溶液中,在 25℃的恒温震荡箱中以 180r/min 分别震荡 2h,测定上清液 Cr(VI)的平衡浓度.分别采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型拟合复合材料的吸附等温线,确定其对目标污染物的最大平衡吸附容量,如式(4)~(5)。

Langmuir 模型:

$$q_c = \frac{K_L q_{\max} C_c}{(1 + K_L C_c)} \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_c = K_f C_c^n \quad (5)$$

式中: $q_c(\text{mg}/\text{g})$ 为目标污染物的平衡吸附量; $q_{\max}(\text{mg}/\text{g})$ 为最大吸附量; $C_c(\text{mg}/\text{L})$ 为目标污染物溶液平衡浓度; $K_L(\text{L}/\text{mg})$ 为 Langmuir 常数; $K_f(\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g})$ 和  $n$  均为 Freundlich 吸附常数。

1.3.4 降解动力学试验 分别取 0.1g CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 加入含有 100mL 5mg/L TCE 溶液中,在 25℃的恒温震荡箱中以 180r/min 分别震荡 24h,在反应过程中取上清液,测定 TCE 浓度.采用零级动力学、拟一级动力学和拟二级动力学模型对 S-nZVI 复合材料的降解动力学数据进行拟合,如式(6)~(8)。

$$C - C_0 = -K_{\text{obs}} t \quad (6)$$

$$\ln C_t / C_0 = -K_{\text{obs}} t \quad (7)$$

$$\ln(1/C_t - 1/C_0) = K_{\text{obs}} t \quad (8)$$

式中: $C_0(\text{mg}/\text{L})$ 为溶液的初始浓度; $C_t(\text{mg}/\text{L})$ 为反应时间为  $t$  时溶液的浓度; $t$  为反应时间; $K_{\text{obs}}$  为反应的表观速率常数。

1.3.5 初始浓度对 TCE 去除率的影响试验 分别取 0.1g CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 分别加入 100mL 1,2,10,20,40mg/L 的 TCE 溶液中,在 25℃的恒温震荡箱中以 180r/min 分别震荡 24h,测定上清液 TCE 的平衡浓度。

1.4 影响因素试验

1.4.1 材料投加量 分别取 0.02g、0.04g、0.06g、0.08g CMCS-S-nZVI 加入 100mL 2mg/L Cr(VI)与

5mg/L TCE 混合溶液中测试其吸附性能.所有反应体系均在 25℃的恒温震荡箱中以 180r/min 的转速均匀震荡,在反应过程中取上清液测定 Cr(VI)、TCE 浓度。

1.4.2 初始 pH 值 依据《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中规定的IV类地下水 pH 值( $5.5 \leq \text{pH} < 6.5$  和  $8.5 \leq \text{pH} < 9.0$ ),使用 10% NaOH 和 1mol/L HCl 溶液将 Cr(VI)和 TCE 复合污染溶液的 pH 值分别调至 6、7、8 和 9,通过静态吸附实验探究体系 pH 值对 CMCS-S-nZVI 去除 Cr(VI)和 TCE 效能的影响。

1.4.3 共存阴离子 通过查阅文献<sup>[20]</sup>及参考《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017),选取 3 种地下水中常规阴离子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ ,探究其对 CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)和 TCE 去除效果的影响,阴离子浓度设定为 50mg/L。

1.5 分析与统计

Cr(VI)浓度采用二苯基碳酰二肼分光光度法(GB/T 23943-2009)测定;TCE 浓度采用自动顶空进样配备 ECD 检测器的气相色谱(安捷伦 7890A)检测;pH 值采用 pH 计(PHS-3C)测定;采用扫描电镜(SEM)对材料形貌进行表征;采用能量色散 X 射线(EDS)对材料元素种类与含量进行分析;使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料表面上化学电子的变化;采用傅里叶红外光谱(FTIR)确定材料表面的官能团;采用 X 射线衍射(XRD)测定材料的晶体结构及稳定性。

采用 SPSS 软件进行方差分析(ANOVA)确定不同组之间的均值是否存在显著差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 S-nZVI 复合材料的表征

2.1.1 表观形貌与元素组成 为了探究材料的表观形貌及元素种类与含量,利用 SEM-EDS 对 nZVI、S-nZVI、CMCS-S-nZVI 和 CMC-S-nZVI 四种材料的表观形貌及 CMCS-S-nZVI 的元素组成进行分析,如图 1 所示.从 SEM 图可以看出,nZVI 呈圆球状颗粒,具有明显的团聚现象,将其直接硫化后,粒径变大,呈不规则球状颗粒,分散性能较差.CMC-S-nZVI 和 CMCS-S-nZVI 表面硫化层覆盖均匀,颗粒分散.其中 CMC、CMCS 作为稳定剂能通过自身架构特点以及官能团堆纳米零价铁的吸附作用减弱纳米颗粒间的吸引力,从而有效提高了 nZVI 的分散性。

CMCS-S-nZVI 材料的 Fe、C、O、S 和 N 的重量比例分别为 82.57%、9.99%、5.70%、1.70% 和 0.03%，五种主要元素均匀地分布在该材料，表明 CMCS 能与 S-nZVI 之间形成相互作用力使其分散均匀。CMCS 上的氨基、羧基、羟基等官能团能与硫化纳米零价铁形成共价键，解决了 S-nZVI 因团聚使活性降低的问题，同时防止其在空气中氧化。

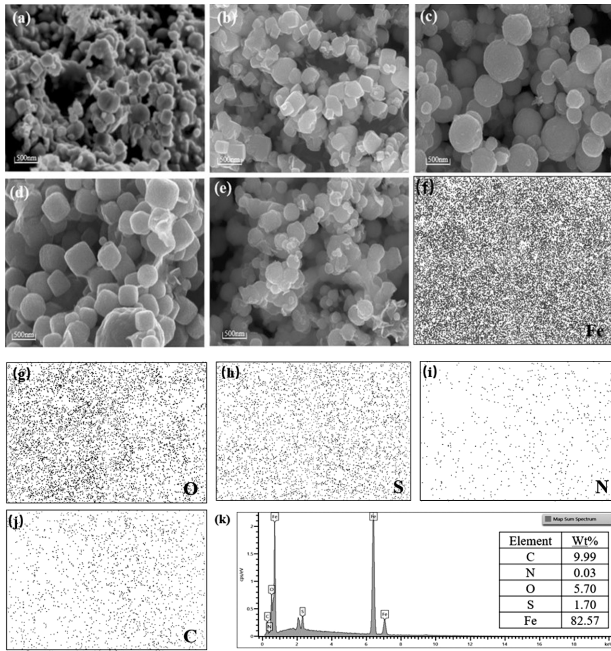


图1 各材料的 SEM 图

Fig.1 SEM image of each material

(a)nZVI;(b)S-nZVI;(c)CMCS-S-nZVI;(d)CMC-S-nZVI;(e)-(k)CMCS-S-nZVI 的 EDS 元素分布及能谱图

**2.1.2 官能团结构特征** 为确定吸附在材料表面的配合物的特定分子结构和振动状态，分析 CMCS 和 CMC 两稳定剂的不同官能团和 S-nZVI 之间的相互作用，将纳米零价铁改性前后的 FTIR 进行对比研究，结果如图 2 所示。CMCS-S-nZVI、CMC-S-nZVI 和 CS-S-nZVI 出现了与 S-nZVI 相似的吸收峰，包括 Fe-O 键的吸收峰(605 $\text{cm}^{-1}$ )、Fe-S 伸缩振动峰(520 $\text{cm}^{-1}$ )、B-O 键的伸缩振动峰(1380 $\text{cm}^{-1}$ )和  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  及  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的吸收峰(1160 $\text{cm}^{-1}$ )。与 S-nZVI 不同的是，经聚合物改性的两种复合材料分别出现了 CMCS 和 CMC 的典型特征峰，例如 CMCS、CMC 结构中的 COO- 的对称(1418 $\text{cm}^{-1}$ )、非对称振动吸收峰(1593 $\text{cm}^{-1}$ )以及 C-O-C 的非对称伸缩振动吸收峰(1053 $\text{cm}^{-1}$ )。值得一提的是，COO- 对称和

非对称震动吸收波数( $\nu(\text{asym})$ )的差值  $\Delta\nu$  为 150~175 $\text{cm}^{-1}$  之间，表明 CMCS 和 CMC 通过双齿螯合与铁纳米粒子紧密结合<sup>[21]</sup>，有效地控制了颗粒的尺寸，阻碍了铁纳米颗粒的聚集<sup>[22]</sup>。除此之外，CMCS-S-nZVI 中 O-H、N-H 伸缩振动峰同时出峰(3200 $\text{cm}^{-1}$ )，对应于 CMCS 表面存在的羟基(-OH)和氨基(-NH<sub>2</sub>)，合成过程中 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 能够促进 CMCS 与  $\text{Fe}^{2+}$  的结合。综上表明 CMCS、CMC 等聚合物表面均带有可电离基团，其中 CMCS 表面含羧基、氨基、羟基等基团，可与 S-nZVI 之间形成共价键，通过改变颗粒表面性质来抑制颗粒间的相互作用，降低 S-nZVI 的团聚，从而提高其稳定性。

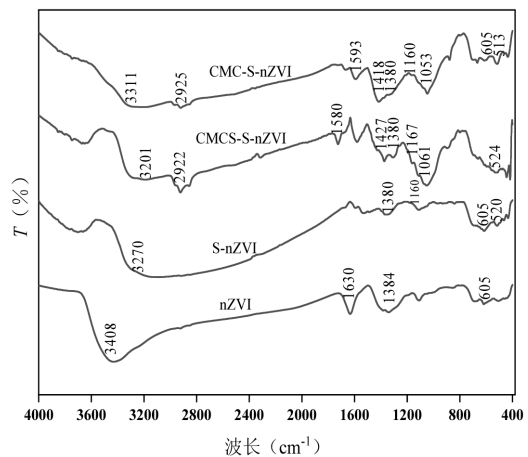


图2 各材料的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of each material

**2.1.3 XPS 分析** 为确定两种 S-nZVI 复合材料表面的元素组成和化学价态，分析了材料的全谱图、C 1s 区域、O 1s 区域、Fe 2p 区域高分辨谱图。结果如图 3 所示。全图谱显示 4 种材料均含有 C、O、Fe、S 等元素，CMCS-S-nZVI 中单独含有 N 元素，主要是由于 CMCS 中含有氨基基团。两种复合材料的 Fe 2p 区域均可以观察到位于 707eV 的峰值伴有不对称拖尾，可归因于金属 Fe(0) 的存在， $\text{FeS}_2$  也表现出约 707eV 的结合能，因此不排除  $\text{FeS}_2$  的存在。材料表面  $\text{FeS}_2$  的存在可有效防止水对于 S-nZVI 的腐蚀效应，同时产生更多的质子(H<sup>+</sup>)并参与反应，大幅度提高降解效率。Fe(0)和 Fe(II)能与 Cr(VI)和 TCE 发生氧化还原反应生成 Cr(III)和乙炔，在对其复合污染去除过程中起关键作用。CMCS-S-nZVI 和 CMC-S-nZVI 表面不同价态 Fe 的相对浓度不同，其中

CMCS-S-nZVI 中 Fe(0)和 Fe(II)含量最高,可达到 53.46%。此外,-OH 等官能团也能对污染物去除起到一定的作用,CMCS-S-nZVI 复合材料表面 C-OH 含量最高,并达到了 55.61%。-OH 可作为供电子基团将 Cr(VI)还原为 Cr(III),还原后的 Cr(III)也会被吸附或

络合在材料表面,同时-OH 也能对 TCE 进行非生物降解<sup>[23]</sup>。综上,CMCS-S-nZVI 材料表面 C-OH、Fe(0)和 Fe(II)含量均最高,表明其表面存在丰富的官能团和还原性物质可与 Cr(VI)和 TCE 吸附络合或被还原形成氧化物沉淀和无卤化合物。

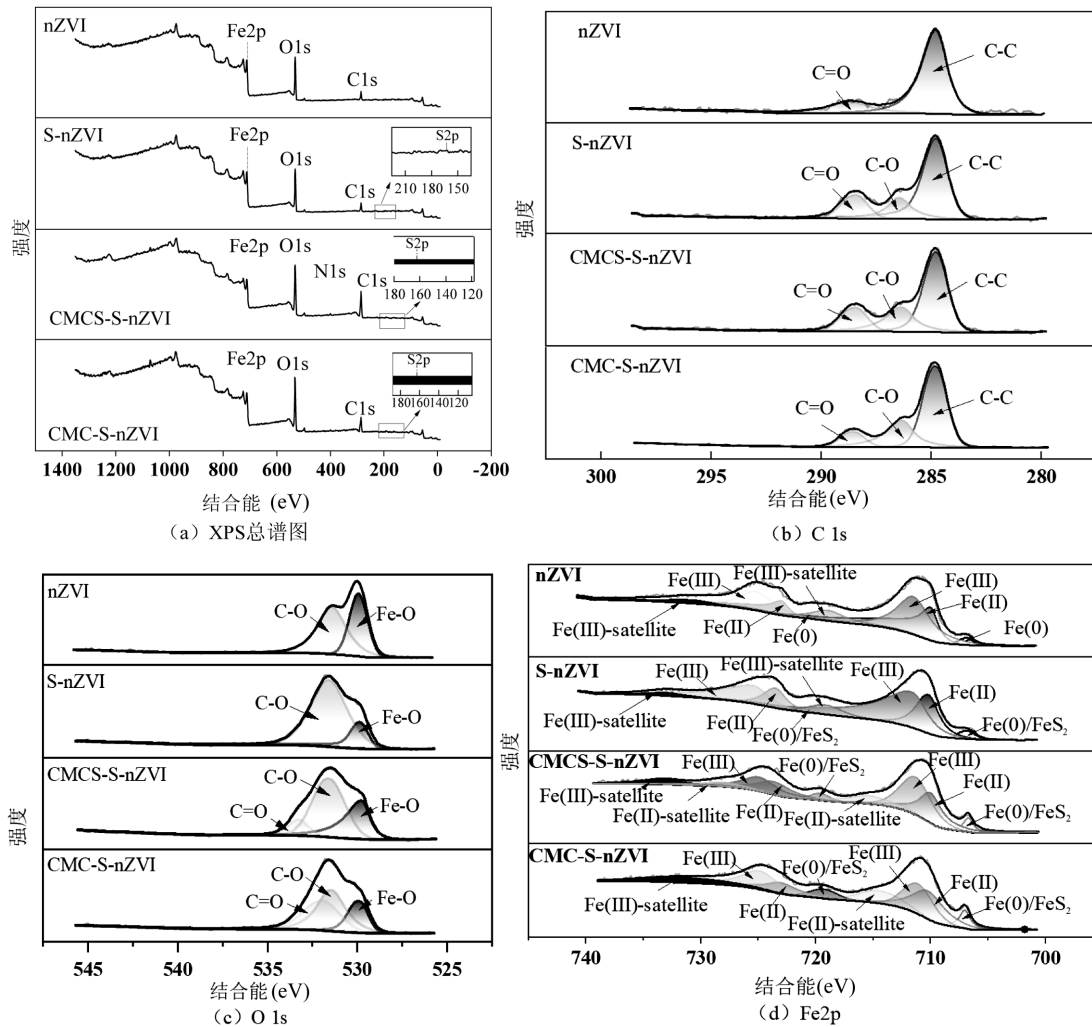


图 3 不同 S-nZVI 复合材料的 XPS 能谱 (a)XPS 总谱图

Fig.3 XPS spectra of different S-nZVI composite materials

## 2.2 S-nZVI 及复合材料对 Cr(VI)、TCE 的静态去除效果

S-nZVI 及两种复合材料对 Cr(VI)、TCE 的去除效能,如图 4 所示。在 2mg/L 的 Cr(VI)溶液中,S-nZVI 及两种复合材料对 Cr(VI)的去除率均在 95%以上;在 10mg/L Cr(VI)的溶液中,S-nZVI 去除率仅为 22.2%,而 CMCS-S-nZVI 和 CMC-S-nZVI 仍展现出优越的去除性能,15min 内即达到吸附平衡,且对 Cr(VI)的去除率分别高达 99.6%和 98.9%。另一方面,TCE 去除体系的平衡时间在 5h 左右,远大于 Cr(VI)。其中,CMCS-

S-nZVI 和 CMC-S-nZVI 对 TCE 去除率分别为 96%和 81%,为 S-nZVI 去除率的 1.7 倍和 1.5 倍。因此 CMCS 和 CMC 稳定后的两种复合材料对 Cr(VI)、TCE 的去除率均有很程度的提升。

两种 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)与 TCE 共存体系的去除效能,如图 5 所示。随着 S-nZVI 复合材料的添加,Cr(VI)的浓度在 5min 内迅速下降,并在 10min 后趋于稳定,体系中 TCE 的存在几乎没有影响两种 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)的去除效果。根据 ANOVA 检验,Cr(VI)单独存在和其与 TCE 共存时两种材料对

Cr(VI) 的去除率影响不显著 ( $P>0.05$ ). 另一方面, 在 Cr(VI) 与 TCE 共存体系中, TCE 浓度随着反应时间的延长而逐渐下降直至趋于平衡, 体系内 Cr(VI) 的存在对 CMCS-S-nZVI 去除 TCE 的效果显著下降 ( $P<0.05$ ), 分别从 89.0% 和 89.4% 下降至 84.2% 和 85.3%, 而对 CMCS-S-nZVI 去除 TCE 的效果影响不显著 ( $P>0.05$ ). 两种 S-nZVI 与 Cr(VI) 在十几分钟内就能完成反应, 但是与 TCE 则需要几个小时才能反应完全, 相对于 TCE, S-nZVI 更容易与 Cr(VI) 反应, 故 Cr(VI)

与 TCE 同时存在时, S-nZVI 复合材料会优先与 Cr(VI) 发生反应, 从而消耗一部分材料<sup>[24]</sup>. 因此 TCE 的存在对 Cr(VI) 浓度变化影响并不大; 而对于 TCE 来说, Cr(VI) 的存在会严重影响其去除率的大小. CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI) 和 TCE 的去除效率最高且不受污染物共存的干扰, 如 FTIR 谱图分析所示, CMCS 作为稳定剂, 表面含羧基、氨基、羟基等基团, 与 S-nZVI 之间形成共价键, 抑制颗粒团聚提高稳定性, 可以满足对 Cr(VI) 和 TCE 的同步去除.

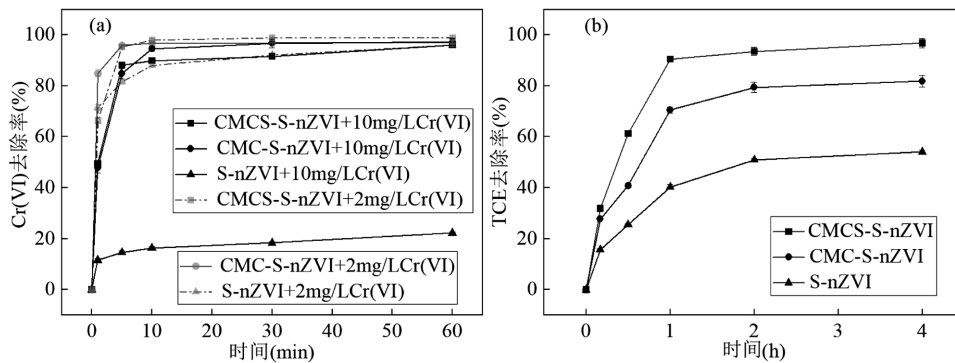


图4 S-nZVI 及复合材料对 Cr(VI) 和 TCE 的静态去除效果  
Fig.4 Static removal of Cr(VI) and TCE by S-nZVI composites

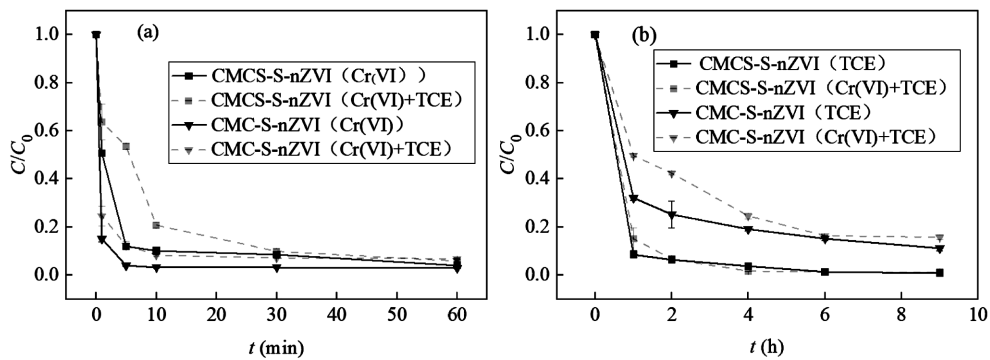


图5 S-nZVI 复合材料去除污染物浓度变化曲线  
Fig.5 Concentration change curve of pollutant removal by S-nZVI composite material

### 2.3 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI) 的吸附动力学

为了进一步评估两种复合材料对 Cr(VI) 的吸附动力学机制, 利用 PFO、PSO 和 IPD 模型对吸附过程进行拟合, 结果如图 6 和表 1 所示. PFO 和 PSO 结果可以看出两种 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI) 的吸附过程均更符合拟二级动力学模型, 且相关系数接近于 1, 得到的平衡吸附量  $q_{e,cal}$  与真实吸附量  $q_{e,exp}$  的差值小于 2%, 表明其对 Cr(VI) 的去除是多种作用(包括化学吸附、还原、电子转移等)控制下的结果<sup>[25]</sup>.

通常来说, nZVI 材料通过吸附作用去除污染物的过程符合拟二级动力学模型, 而通过还原作用去除污染物的过程符合拟一级动力学模型. 因此, 动力学模型拟合结果表明吸附是 CMCS-S-nZVI 去除 Cr(VI) 过程中的限速步骤.

IPD 模型表明 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI) 的去除过程可分为两个重要的扩散阶段, 其中斜率较大的第一阶段为颗粒外表面吸附和颗粒内快速扩散过程, 可归因于快速的整体扩散或外部表面吸附, 而具有更平缓斜率的

第二阶段为平衡阶段,可能由于 Cr(VI)浓度的降低和较低的传质速率,颗粒内扩散速率开始减慢<sup>[26]</sup>.此外各拟

合曲线均未过原点,这表明化学相互作用和边界层控制对 Cr(VI)的去除产生了较大的影响<sup>[27]</sup>.

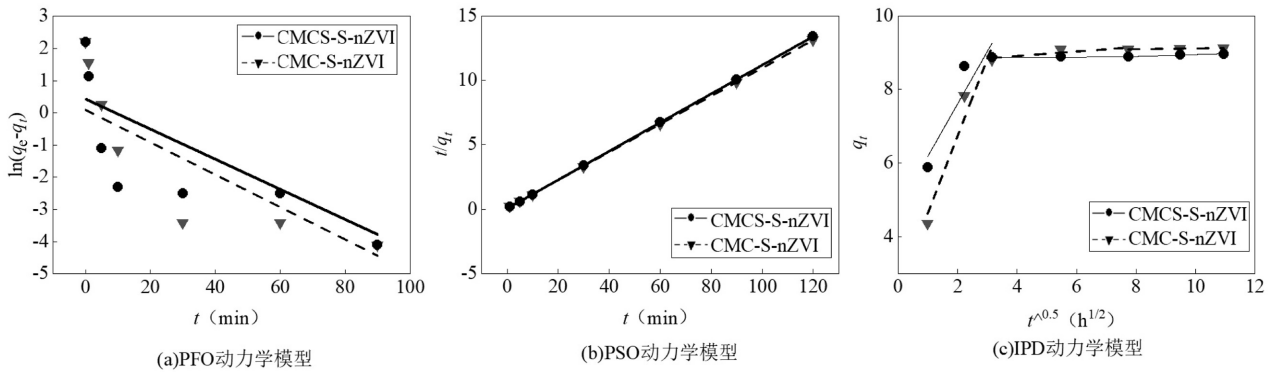


图 6 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)的 PFO、PSO、IPD 动力学模拟

Fig.6 Dynamics simulation of S-nZVI composite materials for Cr(VI) with PFO, PSO, and IPD

表 1 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)污染物吸附的 PFO、PSO、IPD 模拟

Table 1 PFO, PSO, and IPD simulation of Cr(VI) pollutant adsorption by S-nZVI composite material

动力学方程	参数	CMCS-S-nZVI	CMC-S-nZVI
PFO	$q_{e,exp}(mg/g)$	8.9700	9.1300
	$q_{e,cal}(mg/g)$	1.0978	1.8732
	$k_1(min^{-1})$	0.0503	0.0635
	$R^2$	0.5353	0.6847
PSO	$q_{e,cal}(mg/g)$	8.9814	9.1903
	$k_2[g/(mg \cdot min)]$	0.0382	0.0760
	$R^2$	0.9999	0.9999
IPD	$K_{d1}[(mg \cdot min^{-0.5})/g]$	3.7987	2.7997
	$C_1$	0.7426	0.7750
	$R^2$	0.8604	0.54701
	$k_{d2}[(mg \cdot min^{-0.5})/g]$	0.0276	0.0343
	$C_2$	8.6844	8.7978
	$R^2$	0.5713	0.5471

注: $q_{e,exp}$ 为实际吸附量; $q_{e,cal}(mg/g)$ 为拟合计算所得吸附量.

### 2.4 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)的吸附等温线

S-nZVI 复合材料对单一 Cr(VI)的吸附等温线及拟合参数如图 7、表 2 所示.与 Freundlich 模型相比,Langmuir 等温吸附模型对复合材料吸附 Cr(VI)的拟合效果更好( $R^2$  分别为 0.9696、0.9820),推测 S-nZVI 复合材料与 Cr(VI)发生了单层吸附过程<sup>[25]</sup>,其中,CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)的最大平衡吸附量最高,达到 79.46mg/g.此外,Freundlich 等温模型中, $1/n$  小于 0.5,说明 CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)的吸附极易发生.由此可见相比其它两种材料,CMCS-S-nZVI 相对 Cr(VI)的吸附能力最强,且极易吸附 Cr(VI).

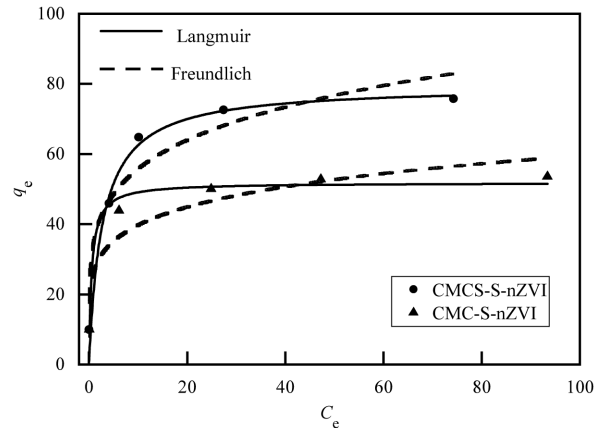


图 7 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)的吸附等温线及拟合结果  
Fig.7 Adsorption isotherms and fitting results of Cr(VI) by S-nZVI composite materials

表 2 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI)吸附等温方程拟合参数  
Table 2 Fitting parameters of isothermal equations for adsorption of Cr(VI) by S-nZVI composites

填料种类	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
CMCS-S-nZVI	79.4627	0.3678	0.9696	0.2181	39.0159	0.5925
CMC-S-nZVI	51.8159	1.7889	0.9820	0.1438	29.8349	0.2344

### 2.5 S-nZVI 复合材料对 TCE 的降解动力学

S-nZVI 复合材料对 TCE 的降解动力学拟合结果如图 8(a)-(c)和表 3 所示.拟合结果可以看出两种 S-nZVI 复合材料对 TCE 的降解过程均更符合拟一级动力学模型,且相关系数均大于 0.98,CMCS-S-nZVI 和 CMC-S-nZVI 对 TCE 降解的反应速率分别

为  $0.4901\text{h}^{-1}$  和  $0.3332\text{h}^{-1}$ , 其中 CMCS-S-nZVI 去除 TCE 的表观反应速率常数更高。

不同初始浓度对 TCE 的去除率的影响效果如图 8(d) 所示. 在相同 TCE 初始浓度下, CMCS-S-nZVI 对 TCE 的去除率更高. 随着 TCE 的浓度从  $1\text{mg/L}$  增加到  $40\text{mg/L}$ , 复合材料与 TCE 的去除率随溶液中

TCE 初始浓度的升高而降低. 这是因为投加的 S-nZVI 复合材料是定量的, 其提供的反应位点也是一定的, 因此对于 TCE 的降解能力也是一定的. 随着反应的进行, 会产生一定的铁氧化物沉积在复合材料的表面, 阻碍了反应的进行, 从而降低了 TCE 的去除效率<sup>[28]</sup>.

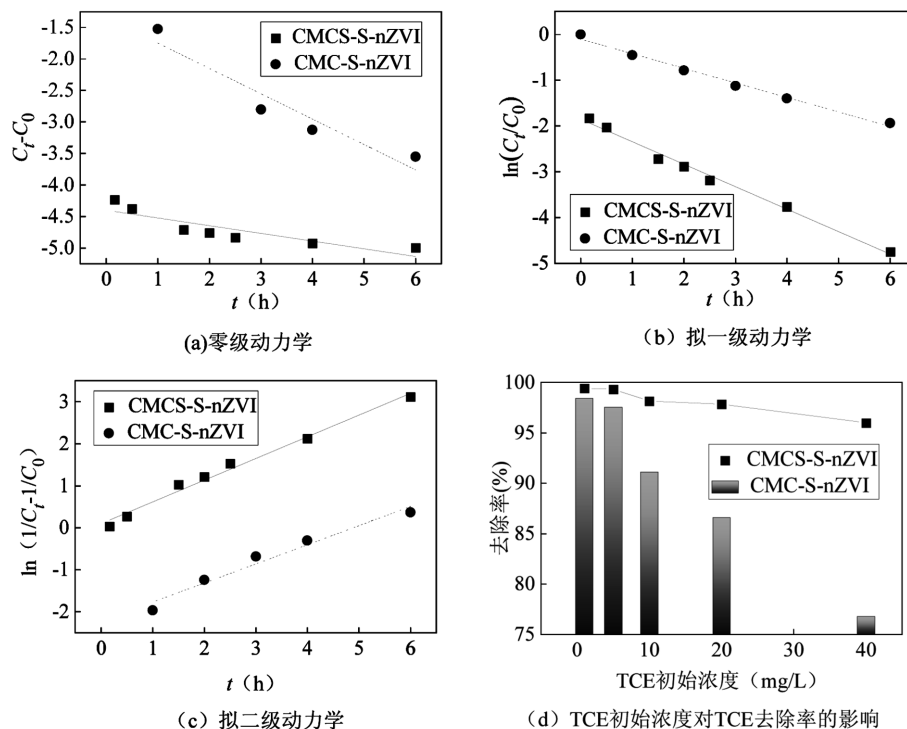


图 8 S-nZVI 复合材料对 TCE 的降解动力学拟合

Fig.8 Kinetic fitting of TCE degradation by S-nZVI composite materials

表 3 S-nZVI 复合材料对 TCE 降解动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of TCE degradation kinetics by S-nZVI composite materials

填料种类	零级动力学		拟一级动力学		拟二级动力学	
	$K_{\text{obs}}(\text{h})$	$R^2$	$K_{\text{obs}}(\text{h})$	$R^2$	$K_{\text{obs}}(\text{h})$	$R^2$
CMCS-S-nZVI	0.1224	0.7772	0.4901	0.9915	0.5164	0.9871
CMC-S-nZVI	0.5024	0.9075	0.3332	0.993	0.4905	0.9563

## 2.6 各影响因素对复合材料去除 Cr(VI)、TCE 效能的影响

通过探究 S-nZVI 复合材料对 Cr(VI) 的去除效能、吸附动力学及吸附等温线及对 TCE 的降解动力学及初始浓度对 TCE 去除率的影响, 优选出了 CMCS-S-nZVI. 然而, 在地下水修复技术的实际应用中, 尚需要考虑材料投加量及地下水环境要素等因素对污染修复效果的影响<sup>[29]</sup>. 为进一步确定

CMCS-S-nZVI 的最佳投加量及抗干扰能力, 考查了材料投加量、pH 值及地下水中常见阴离子对 CMCS-S-nZVI 去除 Cr(VI)、TCE 效能的影响。

**2.6.1 材料投加量** 不同投加量对 Cr(VI)、TCE 去除效果的影响如图 9 所示. 添加量为  $0.2, 0.4, 0.6, 0.8\text{g/L}$  时, CMCS-S-nZVI 在  $60\text{min}$  内对 Cr(VI) 的去除率分别为  $99.7\%、99\%、98.5\%$  和  $98.4\%$ , 对 TCE 的去除率分别为  $99.6\%、99.5\%、99.1\%$  和  $93.3\%$ . 结果表明, CMCS-S-nZVI 的投加量越多, 参与去除污染物的活性物质越多, 对 Cr(VI)、TCE 的去除效果越好. 为了不造成材料浪费,  $0.6\text{g/L}$  的 CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI) 和 TCE 分别达到  $99\%$  和  $99.5\%$ , 因此  $0.6\text{g/L}$  是去除 Cr(VI) 和 TCE 的最佳剂量。

**2.6.2 初始 pH 值** 不同 pH 值对 Cr(VI)、TCE 去除效果的影响如图 10 所示. 随着 pH 值的提高,

CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)去除性能显著降低( $p < 0.05$ ), pH 值为 6、7、8、9 时去除率分别为 95.9%、93.8%、92.2%和 91.5%。酸性条件能为 Cr(VI)的还原提供足够多的氢离子<sup>[25]</sup>,从而增强 CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)的去除.除此之外,的 Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)水解生成沉淀,易在 CMCS-S-nZVI 表面形成氢氧化物钝化层,抑制反应进行<sup>[30]</sup>.CMCS-S-nZVI 对 TCE 的去除

效率随 pH 值的增大而显著升高( $P < 0.05$ ),反应 24h 后 TCE 的去除率分别为 92.3%、94.3%、和 98.6% 这与 Dong 等<sup>[29]</sup>所得趋势相同,可能是由于活性表面物质的还原潜力随着 pH 值的增加而降低.总体来说,当地下水 pH 值处于 6~9 的范围内时,CMCS-S-nZVI 对于 Cr(VI)和 TCE 的去除效率均在 92%以上,具有较广的应用潜力.

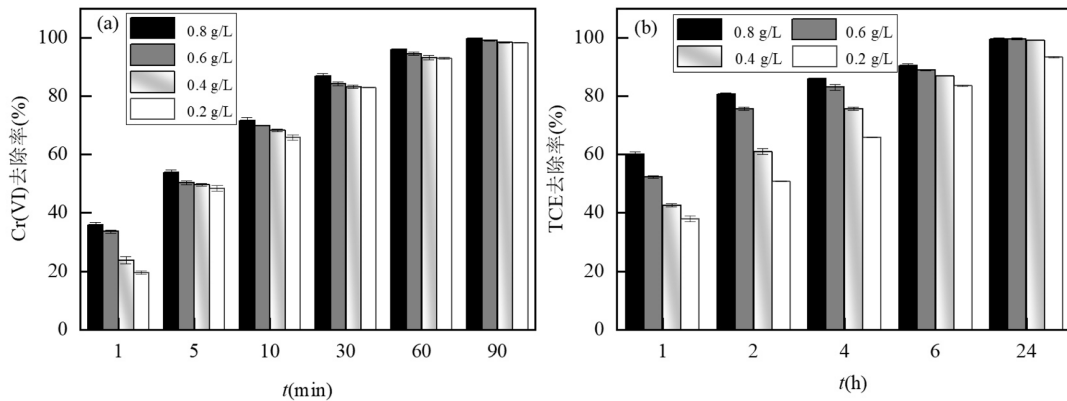


图 9 不同添加剂量的 CMCS-S-nZVI 对污染物的去除

Fig.9 The removal of pollutants by CMCS-S-nZVI with different additive doses

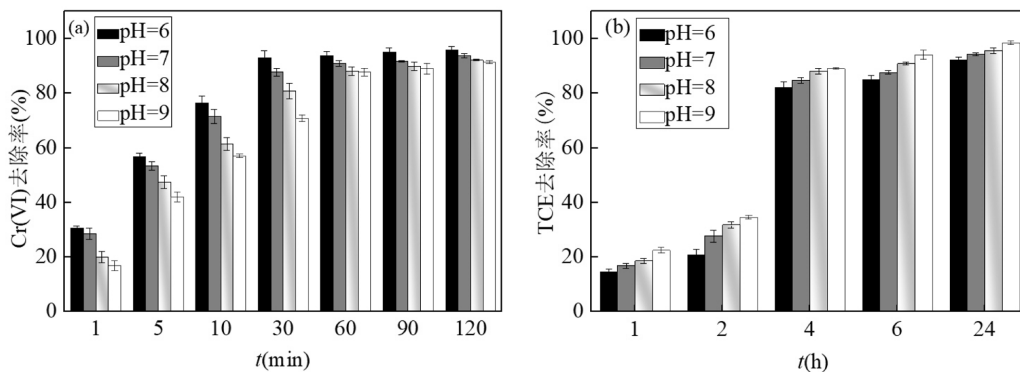


图 10 不同起始 pH 值下 CMCS-S-nZVI 对污染物的去除

Fig.10 Removal of pollutants by CMCS-S-nZVI at different starting pH value

**2.6.3 共存阴离子** CMCS-S-nZVI 在地下水中常见的阴离子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  共存体系下对 Cr(VI)去除效果的影响,如图 11 所示.  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  存在时,CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)最终去除率影响均不显著( $P > 0.05$ ),对 Cr(VI)和 TCE 的去除率均超过 99%.  $\text{NO}_3^-$  属于低亲和配体,可与铁的氧化物或氢氧化物形成外球配合物,但外络合机制较弱,在对 Cr(VI)吸附过程中的竞争影响可以忽略<sup>[31]</sup>.相较于  $\text{NO}_3^-$  来说,Cr(VI)与  $\text{SO}_4^{2-}$  共存时相互作用更为复杂, $\text{SO}_4^{2-}$  可增加 CMCS-S-nZVI 表面的反应位

点,增强酸性条件下的腐蚀,促进 Cr(VI)的去除<sup>[32]</sup>;此外, $\text{SO}_4^{2-}$  是一种二价阴离子,与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  具有很强的竞争能力,导致 Cr(VI)去除效率降低<sup>[33]</sup>.因此当  $\text{SO}_4^{2-}$  存在时,在促进和竞争共同作用下, $\text{SO}_4^{2-}$  对 Cr(VI)的去除效率影响不大.然而, $\text{Cl}^-$  的存在下 CMCS-S-nZVI 对 Cr(VI)的去除显著降低(跟对照组相比, $P < 0.05$ ),与 Feng 等<sup>[34]</sup>结论相似, $\text{Cl}^-$  可与 Cr(VI)产生竞争性吸附,从而对 Cr(VI)的去除产生抑制作用.另一方面, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的存在对 CMCS-S-nZVI 去除 TCE 的性能影响均不显著

( $P>0.05$ ),对 TCE 的去除率均在 95%以上.综上所述,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Cr(VI)}$ 、TCE 两种污染物去除

率均无显著影响,但应特别注意  $\text{Cl}^-$ 可能产生的负面影响.

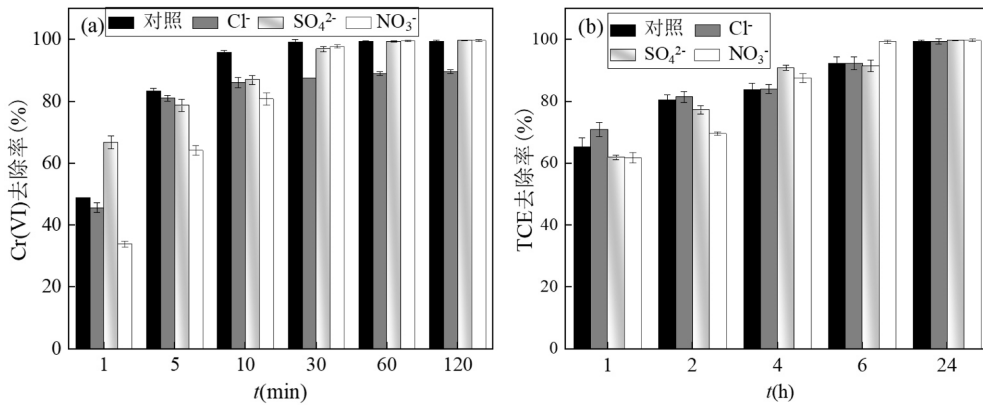


图 11 不同阴离子共存体系下 CMCS-S-nZVI 对污染物的去除

Fig.11 Removal of pollutants by CMCS-S-nZVI in the presence of different anionic coexisting systems

2.7 反应机理探讨

为探究 CMCS-S-nZVI 对  $\text{Cr(VI)}$ 和 TCE 的去除机理,对材料反应前后进行 XPS 分析,结果如图 12 所示.与  $\text{Cr(VI)}$ 及 TCE 反应后,CMCS-S-nZVI 表面  $\text{Fe(III)}$ 比例分别由 52.60%上升至 58.70%和 66.78%,  $\text{Fe(0)}$ 峰消失,说明  $\text{Fe(0)}$ 、 $\text{Fe(II)}$ 均参与了  $\text{Cr(VI)}$ 和 TCE 的去除. $\text{Cr2p}$  分谱显示,与  $\text{Cr(VI)}$ 反应后的 CMCS-S-nZVI 表面  $\text{Cr}$  元素主要以  $\text{Cr(III)}$ 的形式存在.

图 13(a)显示,当对不同反应时间下溶液中的  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cr(III)}$ 、总  $\text{Cr}$  及总  $\text{Fe}$  浓度进行测定时,总  $\text{Cr}$  和  $\text{Cr(VI)}$ 的浓度在反应开始的 1min 出现了大幅度的下降,可能是由于 CMCS-S-nZVI 对  $\text{Cr(VI)}$ 的迅速吸附<sup>[35]</sup>;而  $\text{Cr(III)}$ 的浓度始终保持在一个较低的水平( $<0.03\text{mg/L}$ ),说明几乎所有  $\text{Cr(VI)}$ 还原生成的  $\text{Cr(III)}$ 都存在于固相中.溶出的  $\text{Fe}$  浓度在反应开始的 15min 上升到  $0.223\text{mg/L}$ ,在随后的 1h 反应时间内又逐渐下降,其与  $\text{pH}$  的变化趋势相同,可能随着反应过程中  $\text{OH}^-$ 浓度的增加形成了氢氧化物沉淀或  $\text{Cr(III)}$ 形成了共沉淀<sup>[36]</sup>.为了进一步了解 CMCS-S-nZVI 在去除  $\text{Cr(VI)}$ 过程中对水化学条件的扰动情况,同时检测了  $\text{ORP}$  和  $\text{pH}$  随反应时间的变化,结果如图 13(b)所示.CMCS-S-nZVI 与  $\text{Cr(VI)}$ 反应的初始阶段  $\text{ORP}$  迅速下降,随后缓慢下降到  $-35\text{ev}$ ,这与  $\text{Cr(VI)}$ 浓度变化趋势一致.同时,CMCS-S-nZVI 与  $\text{Cr(VI)}$ 反应初始阶段  $\text{pH}$  值迅速升高后略有下降,最

终保持在 7.5 左右.

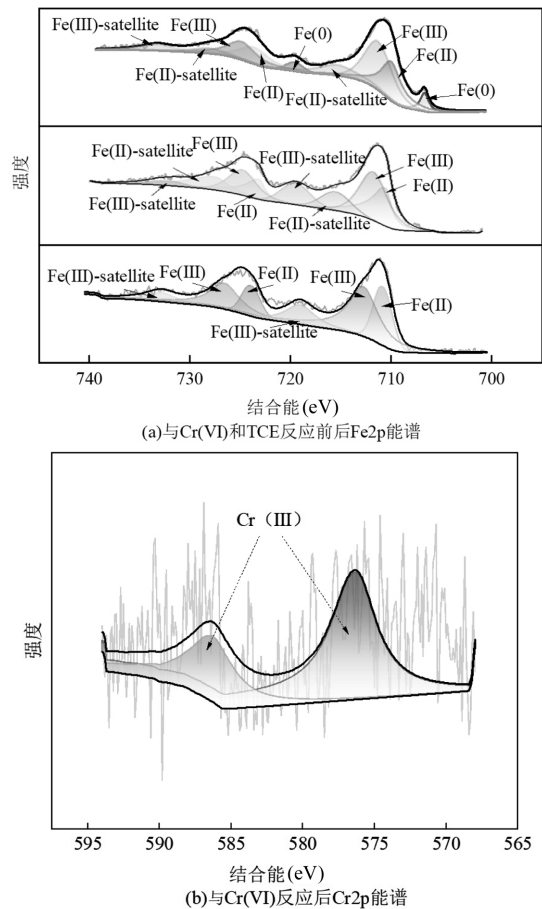


图 12 CMCS-S-nZVI (a)与  $\text{Cr(VI)}$ 和 TCE 反应前后  $\text{Fe2p}$  能谱; (b)与  $\text{Cr(VI)}$ 反应后  $\text{Cr2p}$  能谱

Fig.12  $\text{Fe2p}$  XPS spectra of CMCS-S-nZVI before and after reaction with  $\text{Cr(VI)}$  and TCE; (b)  $\text{Cr2p}$  XPS spectra after reaction with  $\text{Cr(VI)}$

TCE 的降解和氯离子产生情况如图 14 所示.随着 TCE 的去除,Cl<sup>-</sup>不断增加,表明了 TCE 脱氯降解.反应体系中 TCE 总氯为 4.028mg/L,如图水平线所示,为 TCE 完全脱氯后的理论浓度.TCE 在与 CMCS-S-nZVI 反应 12h 后完全消失(C/C<sub>0</sub>=0),此时产生溶液中 Cl<sup>-</sup>约为 2.4mg/L,占总氯的 59.6%.大约 35h 以

后,污染物才完全脱氯.CMCS-S-nZVI 的 TCE 降解过程中,溶液中不含有二氯乙烷等副产物表明 TCE 的降解过程主要以 β-消除反应为主,几乎不发生氢解反应<sup>[37]</sup>.TCE 主要在材料表面进行 β-消除反应产生乙炔,由于副产氢的存在,乙炔会进一步发生加氢反应生成乙烯和乙烷<sup>[38]</sup>.

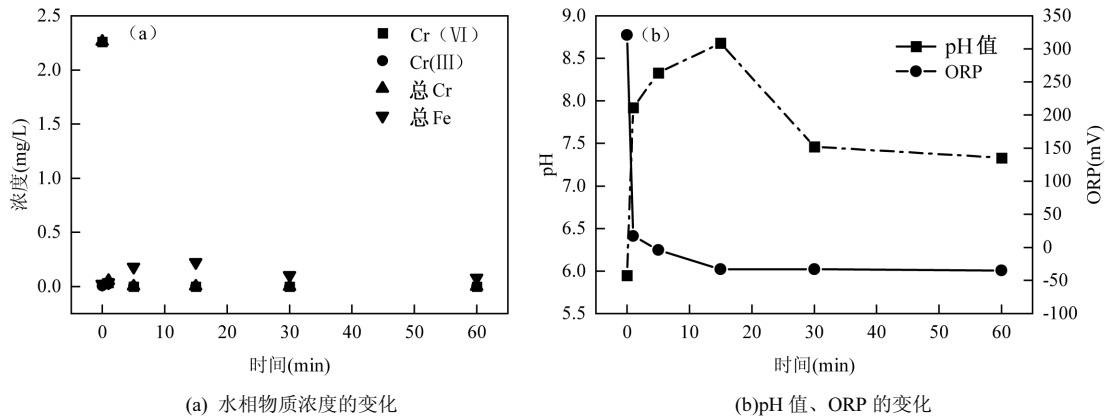


图 13 反应过程中水相物质浓度、pH 值、ORP 的变化

Fig.13 Changes in the concentration of substances in the aqueous phase, pH value, and ORP during the reaction process

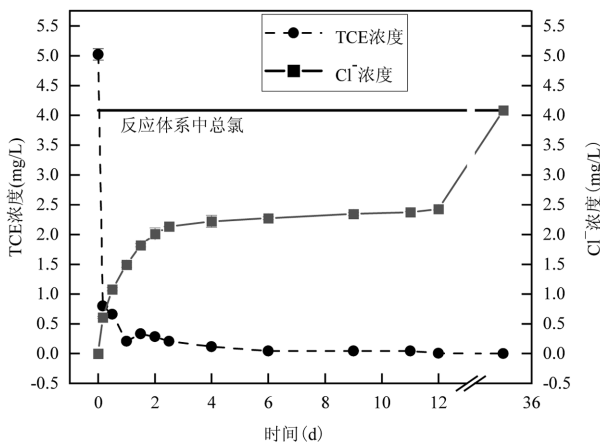


图 14 TCE 的去除及脱氯

Fig.14 Removal and dechlorination of TCE

为探究 CMCS-S-nZVI 的稳定性,对 S-nZVI 及与 Cr(VI)、TCE 反应前后的 CMCS-S-nZVI 进行 X-射线粉末衍射分析,如图 15 所示.S-nZVI 和稳定剂改性后的 S-nZVI 都出现了位置一致的 M2(2θ 为 44.6°, 65°)的特征峰,表明合成材料中存在零价铁(α-Fe<sup>0</sup>).CMCS 在 19.8°附近存在宽峰,峰距较宽是由于存在—OH、—NH<sub>2</sub>、O=C—O 和 C—O 基团<sup>[39]</sup>.反应后的 CMCS-S-nZVI 在 36°附近出现小特征峰,可能是与 Cr(VI)和 TCE 反应过程中形成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

虽然增加了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰,但 α-Fe<sup>0</sup> 特征峰仍然存在且位置和峰高变化不明显,表明 CMCS-S-nZVI 材料稳定性较好,在地下水 Cr(VI)和 TCE 污染去除应用中有较为广泛的适用性.

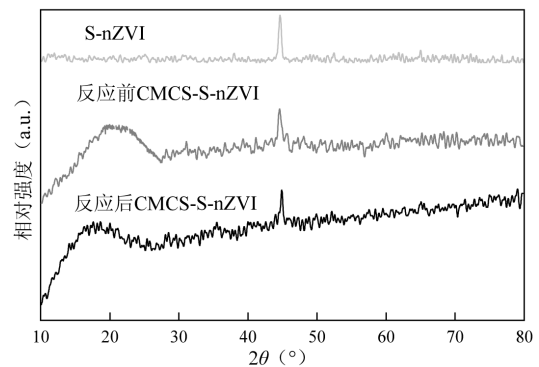


图 15 S-nZVI 及反应前后 CMCS-S-nZVI 的 XRD 图谱  
Fig.15 XRD spectra of S-nZVI and CMCS-S-nZVI before and after the reaction

CMCS 可通过减弱 S-nZVI 之间的物理相互作用并阻止 S-nZVI 表面高活性位点与周围介质(溶解氧和水)反应,其对 Cr(VI)基本没有还原作用、吸附作用和分离作用.综上,可以得到 CMCS-S-nZVI 去除地下水中 Cr(VI)和 TCE 的作用机制如图 16 所示.



- Pollution, 2022,233(2):48.
- [13] Li K, Xu W, Song H, et al. Superior reduction and immobilization of Cr(VI) in soil utilizing sulfide nanoscale zero-valent iron supported by phosphoric acid-modified biochar: Efficiency and mechanism investigation [J]. *Science of The Total Environment*, 2024,907:168133.
- [14] Li J, Chen C, Zhu K, 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.
- [15] Zhang P, Meng X, Fan M, et al. Customized design of nZVI supported on an N-doped reduced graphene oxide aerogel for microwave-assisted superefficient degradation of imidacloprid in wastewater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024,340:123258.
- [16] 杨思明,刘爱荣,刘静,等.硫化纳米零价铁研究进展:合成、性质及环境应用 [J]. *化学学报*, 2022,80(11):1536-1554.  
Yang Siming, Liu Airong, Liu Jing, et al. Research progress of sulfidated nano zero-valent iron: Synthesis, properties and environmental applications [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022,80(11):1536-1554.
- [17] Xu W, Li Z, Shi S, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron: Characterization and trichloroethene dechlorination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,262:118303.
- [18] Nunez Garcia A, Boparai H K, Chowdhury A I A, et al. Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI) for in situ treatment of chlorinated solvents: A field study [J]. *Water Research*, 2020,174:115594.
- [19] 夏远.CMC 同步修饰纳米铁颗粒去除水体中高氯酸盐的研究 [D]. 镇江:江苏科技大学, 2011.  
Xia Yuan. Study on the removal of perchlorate in water by nano-iron particles modified with CMC synchronously [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011.
- [20] Sik E, Kobya M, Demiras E, et al. Combined effects of co-existing anions on the removal of arsenic from groundwater by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017,5(4):3792-3802.
- [21] 赵玲子.CMC 改性硫化纳米零价铁原位反应带修复 Cr(VI)污染地下水研究 [D]. 长春:吉林大学, 2020.  
Zhao Lingzi. Study on the in-situ reactive zone of CMC-modified sulfidated nano zero-valent iron for the remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater [D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [22] He F, Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(17):6216-6221.
- [23] Zhang J, Xie L, Ma Q, et al. Ball milling enhanced Cr(VI) removal of zero-valent iron biochar composites: Functional groups response and dominant reduction species [J]. *Chemosphere*, 2023,311:137174.
- [24] 陈兆鑫.纳米铁去除环境中的三氯乙烯、六价铬和砷的研究 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2014.  
Chen Zhaoxin. Research on the removal of trichloroethylene, hexavalent chromium and arsenic in the environment by nano iron [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [25] 王园园.基于 S-nZVI 的场地地下水 Cr(VI)污染修复机理研究 [D]. 长春:吉林大学, 2023.  
Wang Yuanyuan. Research on the remediation mechanism of Cr(VI) pollution in site groundwater based on S-nZVI [D]. Changchun: Jilin University, 2023.
- [26] Zhang Z, Gu P, Zhang M, et al. Synthesis of a robust layered metal sulfide for rapid and effective removal of  $\text{Sr}^{2+}$  from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,372:1205-1215.
- [27] Wang, Q, Yang, L, Jia F, et al. Removal of Cd (II) from water by using nano-scale molybdenum disulphide sheets as adsorbents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018,263:526-533.
- [28] 张书彬,汪天霄,郭昕,等.硫化纳米零价铁去除水中三氯乙烯的研究 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2021,38(4):289-296.  
Zhang Shubin, Wang Tianxiao, Guo Xin, et al. Study on the removal of trichloroethylene from water by sulfidated nano zero-valent iron [J]. *Journal of Shanghai Polytechnic University*, 2021,38(4):289-296.
- [29] Dong H, Zhang C, Deng J, et al. Factors influencing degradation of trichloroethylene by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron in aqueous solution [J]. *Water Research*, 2018,135:1-10.
- [30] Zhao L, Zhao Y, Yang B, et al. Application of carboxymethyl cellulose-stabilized sulfidated nano zerovalent iron for removal of Cr(VI) in simulated groundwater [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019,230(6):113.
- [31] Setshedi K Z, Bhaumik M, Songwane S, et al. Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr(VI) removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,222:186-197.
- [32] Gao J, Yang L, Liu 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.
- [33] Wang Y, Wang K, Wang X, et al. Effect of different production methods on physicochemical properties and adsorption capacities of biochar from sewage sludge and kitchen waste: Mechanism and correlation analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,461:132690.
- [34] Feng X, Wang X, Li D, et al. Sulfidation of nano zero-valent iron for enhanced hexavalent chromium removal performance [J]. *Water Science and Engineering*, 2023:17(3):249-256.
- [35] Huang X, Niu X, Zhang D, et al. Fate and mechanistic insights into nanoscale zerovalent iron (nZVI) activation of sludge derived biochar reacted with Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,319:115771.
- [36] Shi L, Lin Y-M, Zhang X, et al. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,171(2):612-617.
- [37] Lang Y, Yu Y, Zou H, et al. Performance and mechanisms of sulfidated nanoscale zero-valent iron materials for toxic TCE removal from the groundwater [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022,19(10):6299.
- [38] 郎玥.硫化纳米零价铁降解地下水中三氯乙烯机理及动力学解析的研究 [D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2022.  
Lang Yue. Research on the mechanism and kinetic analysis of degradation of trichloroethylene in groundwater by sulfidated nano zero-valent iron [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2022.
- [39] Kocur C M, Chowdhury A I, Sakulchaicharoen N, et al. Characterization of nZVI mobility in a field scale test [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(5):2862-2869.

**作者简介:** 王戎婵(2000-),女,山西长治人,哈尔滨工业大学硕士研究生,主要从事土壤与地下水污染修复研究.发表论文 4 篇.22s129115@stu.hit.edu.cn.