

· 封面文章 ·

编者按:近年来,随着《土壤污染防治行动计划》和《土壤污染防治法》的实施,我国场地土壤污染得到了一定控制和改善,然而由于地下水污染具有隐蔽性、复杂性和高度异质性,地下水污染防治与修复仍面临着巨大挑战。在众多修复技术中,基于纳米零价铁复合材料的地下水原位化学还原(ISCR)修复技术,由于其对地下水扰动小、能耗低、且能强化生物降解,已成为地下水污染绿色低碳修复的热点。但纳米零价铁材料的生产成本高,容易团聚和钝化失活。相比之下,零价镁金属的化学性质更加活泼,具有极强的电子传递能力且更加环境友好,对多种重金属和氯代有机溶剂具有高效的去除能力,在环境污染修复方面具有较大的应用潜力,有望成为纳米零价铁的替代材料。为了进一步探究零价镁金属材料在环境修复领域的研究进展,《环境保护科学》编辑部特向中国科学院南京土壤研究所陈梦舫团队发起约稿,文章总结了近 20 年来国内外关于零价镁作为环境修复材料的研究成果,内容涵盖零价镁材料的制备方法与性质特征,其降解不同污染物的效能和作用机理,以及目前仍需克服的问题与研究展望,为推动地下水污染绿色可持续修复提供技术支撑。

零价镁材料在环境修复领域的研究进展

韩璐¹, 魏鹏刚¹, 赵迎新², 陈梦舫¹

- (1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏 南京 210008;
2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要:零价镁(ZVMg)金属化学活性强,在空气中易稳定保存,是一种环境友好的高效还原型修复材料,对多种有机污染物和重金属具有很好的去除效果,具有较大的环境修复应用潜力。文章综述了近 20 年来 ZVMg 对环境污染物去除的研究进展,重点阐述了 ZVMg 材料的还原特性、制备方法及其对污染物的去除效率和反应机理,指出了目前 ZVMg 材料应用于环境修复所面临的问题与挑战,并展望了未来 ZVMg 在污染场地治理领域的研究方向和应用前景。

关键词:零价镁; 重金属污染; 有机污染物; 环境修复; 去除机理

中图分类号: X523

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021090046

Research progresses of zero-valent magnesium application in environmental remediation

HAN Lu¹, WEI Penggang¹, ZHAO Yingxin², CHEN Mengfang¹

- (1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Zero-valent magnesium (ZVMg) is an environment-friendly and efficient reductant with a high reactivity and a good stability in the atmosphere. It has an excellent performance on the removal of numerous organic and heavy metal pollutants, and a great application potential in the environmental remediation. This paper reviews on the research progresses of ZVMg to remove environmental pollutants in the past 20 years, focusing on ZVMg's reducing characteristics and preparation methods, pollutants removal efficiency and reaction mechanisms. Accordingly, the present difficulties and challenges on the application of ZVMg in the field of the environmental remediation are highlighted. Future research areas and application prospects for the utilization of ZVMg-based materials in the environmental remediation are also prospected.

Keywords: zero-valent magnesium; heavy metal contamination; organic contamination; environmental remediation; removal mechanism

CLC number: X523

零价镁(zero-valent magnesium, ZVMg)是一种银白色的碱土金属,具有化学性质活泼、低密度(1.74 g/cm³)、高强度和地壳中高丰度的特点,镁合金已经在航空、育种、自动化和电器工业中有广泛

应用^[1]。ZVMg 的活性较强,在污染物的还原降解方面具有诸多优势^[2-3]; ZVMg 的氧化还原电位(-2.37 V)是零价铁(ZVI, -0.44 V)的 5.4 倍,具有更强的还原活性; Mg(OH)₂ 的沉淀平衡常数(K_{sp})为

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41907170); 国家重点研发计划项目(纳米科技专项)子课题(2017YFA0207003)

作者简介: 韩璐(1985-),女,博士、助理研究员。研究方向: 污染场地风险评估与修复材料研发。E-mail: hanlu@issas.ac.cn

通信作者: 陈梦舫(1964-),男,博士、研究员。研究方向: 地下水污染过程与修复技术。E-mail: mfcchen@issas.ac.cn

引用格式: 韩璐, 魏鹏刚, 赵迎新, 等. 零价镁材料在环境修复领域的研究进展[J]. 环境保护科学, 2022, 48(5): 1-10.

7.08×10^{-12} (25 °C), 显著高于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (7.943×10^{-16})^[4], 因此 ZVMg 表面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化膜比 ZVI 表面形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膜更疏松易溶, 有利于 ZVMg 传递电子; ZVI 只适用于厌氧环境, 而 ZVMg 能同时用于有氧和无氧环境^[5-6]; 镁广泛存在于天然环境中, 是植物光合作用和人体细胞必需的元素之一, 对环境友好。因此, ZVMg 作为一种环境友好型高效还原剂, 在环境修复领域具有较大应用潜力。

ZVMg 应用于污染物去除的研究始于 20 世纪末期^[7], 1998 ~ 2021 年间, Web of Science 上可统计的关于 ZVMg 降解污染物的文章 50 篇左右, 而国内几乎没有相关研究。ZVMg 与水之间发生强烈的腐蚀-钝化作用可能是限制其应用的重要因素^[8]; 此外, 对于 ZVMg 进入水环境后的生态影响及较高的使用成本等问题, 目前尚缺少详细研究结果以支持 ZVMg 的环境应用。由于 ZVMg 具有负电位 ($\ll -1 V_{\text{SHE}}$), 其与水反应将在短时间内生成大量的 H_2 ^[8], 同时 pH 快速升至 10 以上, 并且 Mg^{2+} 和 OH^- 生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀层抑制 Mg 传递电子, 导致 ZVMg 的还原效率降低^[9-10], 这与 ZVI 在水中的钝化机制类似。同时, 由于 ZVMg 具有较高的氧化还原电势, 很难通过化学还原方法得到纳米级的 ZVMg, 目前主要集中于微米颗粒的研究^[11]。因此, 虽然 ZVMg 在去除环境污染物方面具有较多优势, 但目前仍存在较多问题。本文旨在详细介绍 ZVMg 的制备方法与性质特征, 重点评述 ZVMg 独特的腐蚀特性和近年来 ZVMg 材料用于处理不同污染物的研究进展, 指出现有研究存在问题及未来应用面临的挑战, 并展望了 ZVMg 未来的研究方向, 以期 ZVMg 在环境修复领域的研究与应用提供关键理论基础。

1 ZVMg 的制备方法与特性

1.1 ZVMg 制备方法

SOLANKI et al^[12] 提出可以利用 NaBH_4 通过湿化学还原方法得到 ZVMg 纳米颗粒, 但是由于 ZVMg 自身较强的还原特性, 通常认为很难通过湿化学还原方法制备 ZVMg。目前多数研究通过机械球磨法获得微纳米尺寸的 ZVMg 颗粒。该方法利用高速转动的研磨小球与罐体之间的碰撞作用力来改变颗粒表面的微观结构, 降低颗粒粒径, 增大比表面积, 而且机械作用力能破坏金属表面的氧化层, 使颗粒表面产生更多缺陷结构, 增加活性位点^[10, 13-14]。球磨过程中还需要添加过程控制剂, 以防止或减弱球磨材料发生冷焊作用^[15-16]。导电性

能较好的石墨通常被用作球磨镁粉的控制剂^[17-19], 此外, 活性炭(active carbon, AC)是一种较好的控制剂, 并且活性炭是良好的多孔碳材料, 对疏水性有机污染物具有强烈的吸附性能^[19], 有利于提高污染物的去除效率。

球磨 ZVMg 的常见方法: 利用 Red Devil 5400 系列油漆搅拌机, 配备传统托盘承载研磨罐体, 容器和磨球为不锈钢材质。镁粉(76 g)和石墨(9 g)混合置于研磨罐(内径 5.5 cm, 高 17 cm)内, 加研磨球, 磨球与粉末的质量比 3:1, 容器充入氮气或氩气后密封, 球磨约 30 ~ 45 min、球磨转速为 670 r/min^[10, 18, 20]。但有学者利用行星式球磨仪(BM40, 北京格瑞德曼仪器设备有限公司)制备得到了微米级镁粉颗粒^[21]。球磨参数: 4.5 g 镁粉、0.5 g 石墨与 100.0 g 氧化锆小球混合, 置于不锈钢球磨罐(内径 7 cm, 高 10 cm)中密封, 设定球磨仪的转速为 300 r/min, 球磨过程每运行 5 min、暂停 10 min, 共循环 9 次。

此外, 合成 ZVMg 材料的方法还包括: 氢气还原氧化镁(500 °C 以上); 碱金属还原镁盐; 氢化镁脱氢; 在四氢呋喃条件下气化金属镁; 超声电化学方法等^[6, 22-24]。但这些方法的操作难度较高, 实验室条件下较难制备 ZVMg 的微纳米颗粒, 比较而言, 机械球磨法制备 ZVMg 材料更为可行。

1.2 镁双金属制备方法

在 Mg 表面掺杂其他过渡金属形成具有催化还原作用的双金属, 是强化 Mg 还原效率的常见方法。Mg 双金属合成方法与纳米 Fe 双金属的合成方法类似。一般是将 Mg 颗粒沉浸在第二相金属盐溶液中, 利用 Mg 自身的强还原性, 使催化金属盐在液相中直接被还原并负载到 Mg 颗粒表面, 形成许多具有催化作用的金属“小岛”^[11]。这种合成方法具有以下优势: 操作过程简单; 材料合成重复性好; 催化金属均匀负载在 Mg 颗粒表面; 可通过改变溶剂的种类、反应温度或添加不同的稳定剂等方式, 合成不同的 Mg 双金属材料^[25]。

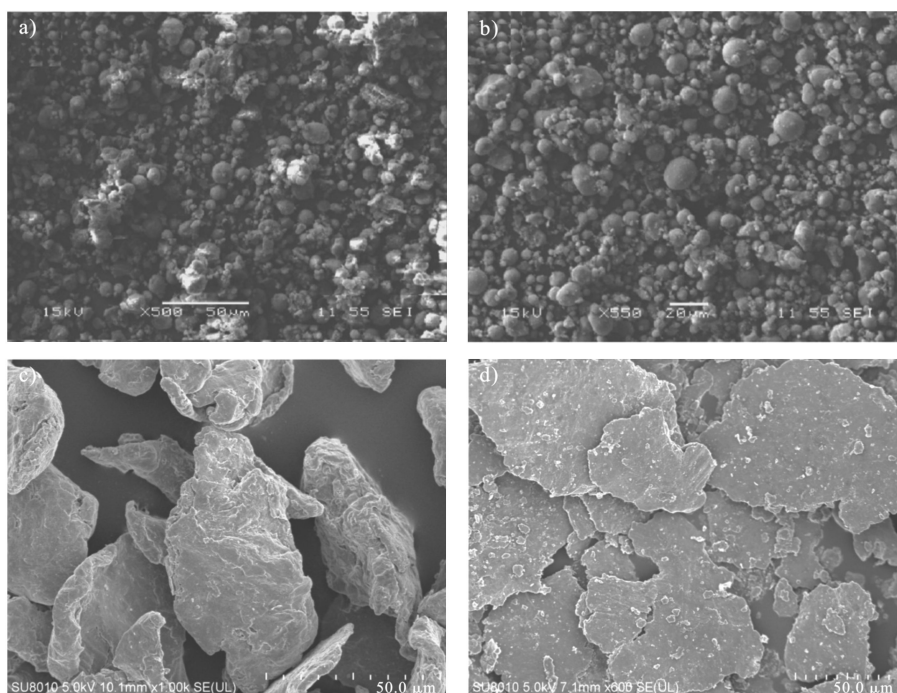
1.3 镁基材料表面特性

有研究发现, 球磨后 ZVMg 颗粒的比表面积为 $3.62 \text{ m}^2/\text{g}$, 是球磨前颗粒比表面积 ($0.83 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 4.36 倍^[26], 比纳米零价铁(nZVI)的比表面积 ($10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$)^[27] 低一个数量级。但是由于 nZVI 颗粒自身强烈的磁引力作用, 它们进入水溶液后容易形成链状或树枝状的聚集体, 导致 nZVI 颗粒粒径比原来增大几十甚至几百倍^[28], 而 ZVMg 颗粒则不存在磁性吸引导致的颗粒团聚问题。

MOGHARBEL et al^[19] 通过扫描电镜(scanning

electron microscopy, SEM)图发现 ZVMg 和 AC 球磨后为圆粒状颗粒, 见图 1(a)和(b)。但魏鹏刚

等^[21]的研究发现, ZVMg 与石墨(C)球磨后由不规则的粒状变为较光滑的片状结构, 见图 1(c)和(d)。



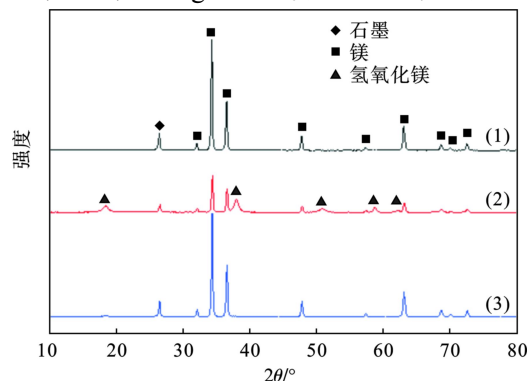
(a) 球磨后 ZVMg; (b) 球磨后 ZVMg/AC^[19]; (c) 球磨前 ZVMg; (d) 球磨后 ZVMg/C^[21]

图 1 扫描电镜图像

ZHANG et al^[26] 利用 X-射线衍射(XRD)分析了 ZVMg/C 表面的晶体结构, 发现 ZVMg 的特征衍射峰包括 32.16° 、 34.40° 、 36.62° 、 47.74° 、 57.26° 和 63.06° , 见图 2, 这与 SICILIANO et al^[4] 报道的 XRD 分析结果一致。ZVMg 与水溶液反应后, ZVMg 的特征衍射峰信号显著减弱, 而在 2θ 为 18.5° 、 38.0° 、 50.8° 、 58.7° 和 62.1° 处出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰, 并且通过扫描电镜(SEM)谱图, 见图 3^[26], 也证明了 ZVMg 表面形成了花瓣状疏松多孔的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化层结构^[29]。

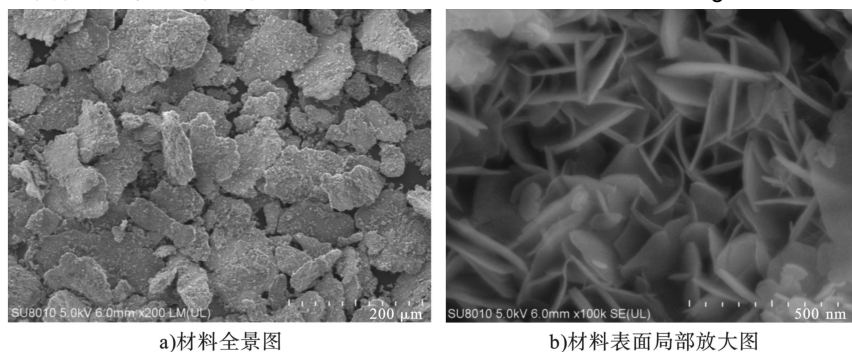
在空气中自然老化 6 d 后, ZVMg/C 的 XRD 衍射峰与新鲜制备的 ZVMg/C 几乎没有差异, 见图 2^[26], 表明老化时间内空气对 ZVMg/C 的氧化作用比较微弱。并且通过高分辨率透射电镜(HRTEM)

分析并没有发现 ZVMg/C 颗粒表面形成明显的氧化壳结构, 见图 4^[26], 与 nZVI 的壳-核结构存在明显差异^[30], 因此, ZVMg 在空气中老化速率较慢。



注: (1) 反应前; (2) 反应后; (3) 在空气中老化 6 d

图 2 ZVMg/C 的 X 射线衍射谱图



a)材料全景图

b)材料表面局部放大图

图 3 不同放大倍数下 ZVMg/C 与水溶液反应后的扫描电镜图

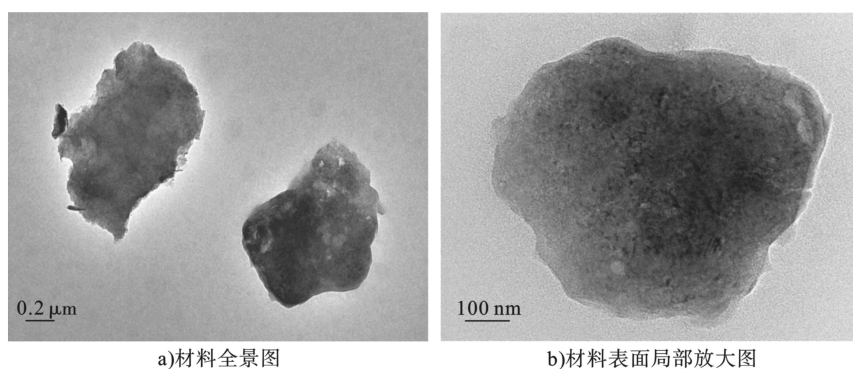


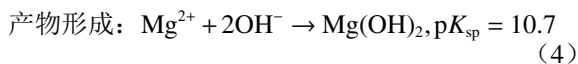
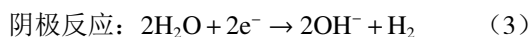
图 4 不同放大倍数下在空气中老化 6 d 后 ZVMg/C 的高分辨率透射电镜图

2 ZVMg 的腐蚀特性

当 ZVMg 颗粒进入水溶液中,将自发与水发生电化学腐蚀反应,生成氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和氢气 (H_2),见式 (1)。尽管 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的标准氧化还原电位 ($+1.23 \text{ V}$) 明显高于 Mg^{2+}/Mg 的标准氧化还原电位 ($E_{\text{SHE}}^0 = -2.37 \text{ V}$),但事实证明溶解氧的浓度对 ZVMg 的溶解程度和反应速率几乎没有影响,因此一般认为溶解氧对 ZVMg 的氧化作用微乎其微^[31-33]。



分解反应式,见式 (2 ~ 4):

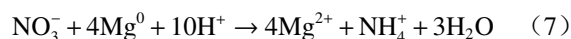
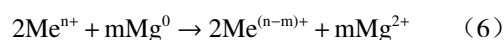


式中, ZVMg 腐蚀产生释放 Mg^{2+} , 同时水中产生大量 OH^- , 导致 pH 上升到 10.5 左右, 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH} > 10.7$ 将形成饱和沉淀^[34]。当 Mg 与其他过渡金属形成微电解体系, Mg 表面的过渡金属作为阴极有助于加速阳极 Mg 的腐蚀作用; 而 Mg 腐蚀形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中, 有一部分用于修复 Mg 表面的氧化膜。因此水溶液中, Mg 表面的腐蚀-氧化作用形成了一套循环调控机制。Mg 颗粒表面独特的腐蚀特性具有较大的环境应用潜力, 这使得 ZVMg 可以自然存储在环境中, 仍然可以保持其还原活性。LEE et al^[31] 研究了粒状 ZVMg 在开放的缓冲溶液中的溶解动力学, 结果表明, 浓度为 10 ~ 50 mg/L 的 ZVMg 在 200 min 内可以完全溶解, 主要的氧化剂为水分子而非氧气。

3 镁基材料去除环境污染物

ZVMg 或 Mg 的双金属材料已被证明对多种有机和无机污染物具有还原降解功能, 并具有较高的

去除效率和反应速率, 见表 1。ZVMg 去除有机或重金属污染物的概念模型图, 见图 5。与 ZVI 结构类似, ZVMg 同样具有核-壳结构, ZVMg 单质表面覆盖着一层镁氧化物或氢氧化物氧化层, 但氧化层的结构具有分散性和多孔状, 有利于内部 ZVMg 传递电子。理论上, ZVMg 与 ZVI 发生还原作用的机理基本一致, 过程主要包括: 1) 有机污染物, 尤其是卤代烷烃或芳香烃污染物主要通过得电子和加氢脱氯作用被还原^[10, 35], 见式 (5); 2) 重金属阳离子作为电子受体, 直接接受 ZVMg 单质传递的电子, 从高价态被还原为低价态, 见式 (6), 如 Cr(VI) 被 ZVMg 还原为 Cr(III)^[2]; 3) 还原后的重金属离子, 如 Cr(III) 可能形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀在 ZVMg 表面或与 Mg^{2+} 发生共沉淀作用^[2]; 4) 一些相对稳定的无机盐离子, 如高氯酸盐和硝酸盐也可能被 ZVMg 还原。如, 硝酸盐离子能直接被 ZVMg 还原为氨根离子^[36]; 5) 而某些不易被还原的金属离子也有可能单纯被 ZVMg 吸附。此外, 在 ZVMg 单质的还原过程中, 同时伴随着 ZVMg 与水的腐蚀反应产生过量 H_2 , 尽管 H_2 通常被认为在没有催化的条件下很难具有还原作用, 但有研究发现 Mg-水反应过程中, H_2 的逐渐生成会增加阳极 ZVMg 的电位, 这是一个较为特殊的现象^[31]。因此有研究者提出 ZVMg 可能首先生成了 Mg^+ , 并且与水分子反应首先产生一个活性中间体: 水合氢电子 (e_{aq}^-), 它是生成 H_2 的前体物, 同时也是一种良好的还原剂, 能够与污染物发生电子传递作用^[31]。



3.1 ZVMg 及其双金属降解有机污染物

3.1.1 有机溶剂体系中污染物的降解 在已有报道中, 有机污染物被 ZVMg 或 Mg 的双金属降

解研究多数在酸性有机溶剂体系中开展,以避免 Mg 与水分子的剧烈反应导致 Mg 利用效率下降的问题,有机溶剂主要包括乙醇^[45]、1:1 乙醇/乳酸乙酯^[46]和丙酮^[47]等。如,美国中佛罗里达大学

YESTREBSKY 课题组^[10,46]以冰醋酸(1% v/v)作为活化剂,利用球磨后的 ZVMg/C 分别在 1:1 乙醇/乳酸乙酯(v/v)和无水乙醇溶液体系中降解六氯苯和五氯酚。

表 1 ZVMg 或 Mg 的双金属材料还原去除污染物研究总结

材料	制备方法	投加量 /g·L ⁻¹	污染物	初始浓度 /mg·L ⁻¹	反应溶液	反应速率常数/min ⁻¹ (除非特别标注)	去除率 /%	参考文献
商业镁粉	-	2	硝酸盐	50	水溶液	0.35	91	[37]
商业镁粉	-	0.65	硝酸盐	90	水溶液	-	80	[36]
Mg/Ag	湿式化学沉淀法	5	五氯苯酚	10	丙酮、乙醇	30 ^a	>85	[14, 38]
Mg/Pd	湿式化学沉淀法	25	2-氯联苯	4	丙酮	0.33	>90	[11]
Mg/Pd	湿式化学沉淀法	10, 12	多氯联苯	3	乙醇	-	>90	[11]
Mg/Pd	湿式化学沉淀法	4、6	2-氯联苯	4	乙醇、丙酮	-	>99	[39]
ZVMg/Ag	湿式化学沉淀法	0.5	4-氯苯酚	10	-	-	99	[12]
Mg/Zn	湿式化学沉淀法	2.5	对硝基苯酚	19.8	-	0.066 9	-	[40]
Mg/Cu、 Mg/Ni、 Mg/Zn	湿式化学沉淀法	5	2,4-二硝基苯甲醚	250	水溶液	-	35 ~ 100	[41]
Mg/Pd	机械球磨	25	多氯联苯	5	甲醇	0.002 26 ~ 0.007 16 ^a	>90	[5]
Mg/Pd	机械球磨	25	多氯联苯	20	甲醇	1.72×10 ⁻⁴ ^a	80	[42]
ZVMg	机械球磨	50	多氯联苯	1	乙醇	-	>94	[43]
Mg/Pd	机械球磨	25	多氯联苯	10	甲醇	0.001 76 ^a	-	[44]
ZVMg/C	机械球磨	25 ~ 50	多环芳烃	44.9 ~ 250	乙醇/乙酸 乙酯	0.000 128 ~ 0.004 3	66 ~ 97	[18, 20, 45]
ZVMg/C	机械球磨	50	五氯苯酚	20	乙醇	0.038 3 ~ 0.237	37 ~ 99	[18, 20, 45]
ZVMg/C	机械球磨	50	六氯苯	20	乙醇/乳酸 乙酯	0.222	99	[10]
ZVMg, ZVMg/AC	机械球磨	50	八氯二苯并呋喃、 2,8-二氯二苯并呋 喃	20	乙醇 2-丁氧基乙醇	0.000 269 ~ 0.251 9 0.000 503 ~ 0.338	>99	[19]
ZVMg	超声活化	5	硝酸盐	50	水溶液	-	90	[9]

注: ^a 表示反应速率常数的单位为 L·(min·g)⁻¹; - 表示文献里未说明。

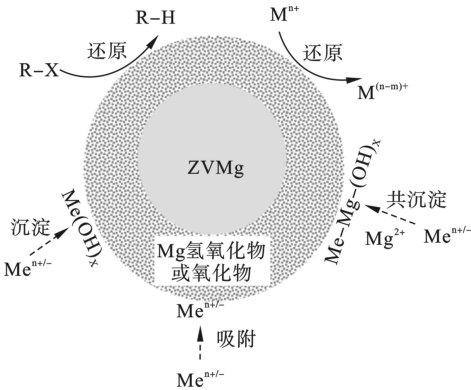


图 5 ZVMg 去除有机或重金属污染物概念模型

与单独 ZVMg 材料相比, Mg 双金属材料能显著提高污染物的降解效率^[12]。常见过渡金属包括 Pd^[11, 18, 45-48]、Ni^[41]、Cu^[41]和 Ag^[14]等。Mg 的双金属材料已经被证明能有效去除各种高毒性的氯代有机物,如滴滴涕^[49]、六氯苯^[10]、多氯联苯^[5, 11, 42]和氯酚类^[12-13, 46]等物质。关于 Mg 的双金属降解氯代

有机污染物的作用机理,加氢脱氯作用普遍被认为是高氯代有机污染物(氯苯类、多氯联苯)逐渐被转化为低毒性、易生物降解的低氯代有机物的主要过程^[11, 42, 48]。活性氢原子(H·)被认为是铁基或镁基双金属体系在活化催化条件下产生的主要还原物质。CWIERTNY et al^[50]甚至提出吸附在金属催化剂表面 H 的量决定了其还原能力。PATEL et al^[38]发现水溶液中,单独 ZVMg 难以降解五氯酚,但利用 ZVMg 在五氯酚溶液中原位还原 Ag⁺生成 Mg/Ag (Ag=3.1w%) 双金属后,可以降解约 35% 的五氯酚;加入醋酸(6.25%)后, ZVMg 可去除 80% 以上的五氯酚,而 Mg/Ag 双金属可以在 1 h 内降解 90% 以上的五氯酚。此外, PATEL et al^[51]也发现原位还原合成的 Mg/Pd 双金属比非原位合成的材料对五氯酚降解更有效。而且,单独 ZVMg 和 Mg/Pd 双金属对五氯酚的降解效果优于 Fe/Pd 双

金属和单纯 ZVI^[13]。MORALES^[52] 研究证实, Mg/Pb 双金属在室温和常压条件下可将苯酚氢化成环己醇和环己酮。Mg/Pd 也被用于有机氯农药和二噁英的去除研究, 结果表明, 滴滴涕、滴滴涕和滴滴伊可以被 Mg/Pd 完全还原脱氯至烃类化合物, 且脱氯过程中无有毒中间体生成^[49, 53]。THANGADURAI et al^[47] 利用 Mg/Pd 实现了对硫丹的完全脱硫和脱氯, 最终产物为碳氢化合物。BEGUM et al^[54] 也证实了 Mg/Zn 体系可将硫丹和林丹这 2 种内分泌干扰物完全脱氯成碳氢化合物。

3.1.2 水溶液体系中污染物的降解 虽然 ZVMg 被证明在有机溶剂体系中能有效去除目标污染物, 但是添加有机溶剂容易导致环境次生污染、增加环境修复成本等问题, 对环境和经济并不友好, 在有机体系中 ZVMg 很难原位应用于场地地下水的修复技术中。在有限的水溶液体系研究中, ZVMg 仍然可以实现对污染物的降解目的, 但可能存在反应速率下降、溶液 pH 显著上升导致 Mg 钝化等问题。ZHANG et al^[26] 探索了 ZVMg 降解地下水典型污染物三氯乙烯 (TCE) 的应用潜力和内在作用机制。结果表明, 在未调节 pH 的水溶液体系中, 10 g/L 的球磨 ZVMg/C 能够将初始浓度为 38 $\mu\text{mol/L}$ 的 TCE 在 24 h 降解 91%, 与其在添加冰醋酸(1 vol.%)

的有机溶剂体系中的降解率相当。TCE 通过加氢脱氯途径被降解生成甲烷 (62.51%)、正己烷 (11.86%) 和乙烷 (7.40%) 等烯烃和炔烃产物去除, 见图 6(a)。在添加或未添加冰醋酸 (1 vol.%) 的水溶液中, TCE 降解速率常数 (K_{SA}) 分别为 1.42×10^{-1} 和 $9.31 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在 TCE 水溶液中, ZVMg 的利用率约为 60%, 见图 6(b)^[26], 与对照实验(未添加 TCE 的背景溶液)中 ZVMg 的利用率相当, 表明 ZVMg/C 在 2 种体系中具有相似的供电子能力。此外, 研究表明, ZVMg 与水反应后, 由于 pH 短时间 ($\sim 10 \text{ min}$) 内上升到 11 左右, 导致 Mg^{2+} 会迅速生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。在未调节溶液 pH 条件下, 投加量为 10 g/L 的 ZVMg 反应后溶液中 Mg^{2+} 的浓度约为 1.05 mg/L, 远低于白云质石灰岩含水层中 Mg^{2+} 的背景浓度 (22 ~ 43 mg/L)^[55], 同时也远低于我国《地下水质量标准: GB/T 14848—2017》I 类水的总硬度指标 ($\leq 150 \text{ mg/L}$)^[56]。其次, 通过老化实验发现, 当 ZVMg/C 在空气中自然暴露 2、4 和 6 d, TCE 的 K_{SA} 分别降至 2.52×10^{-2} 、 2.07×10^{-2} 和 $1.90 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 这主要是因为空气氧化使得 ZVMg 的含量由最初的 85.2% 下降了 5.3% ~ 7.3%, 研究结果初步证明了 ZVMg/C 对工业污染场地地下水氯代烃污染去除的应用潜力。

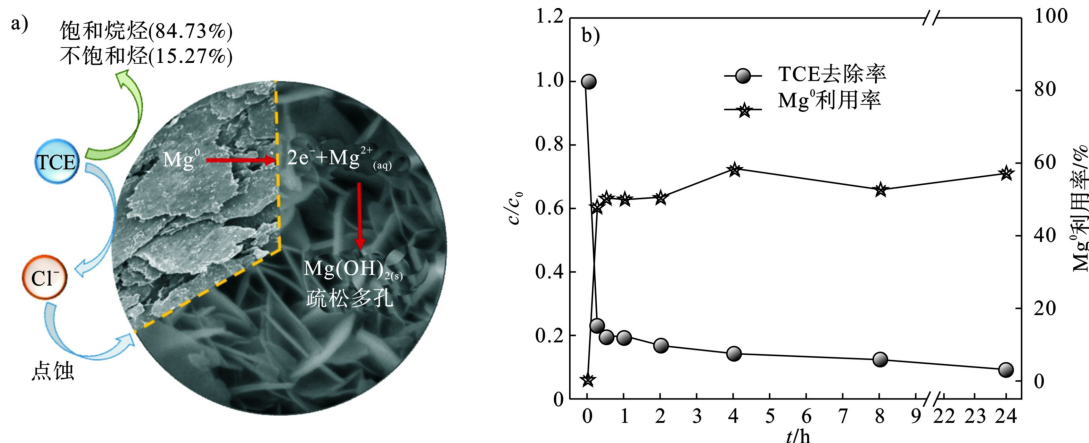


图 6 ZVMg/C 降解水溶液中 TCE 作用机理图

3.2 ZVMg 还原重金属和无机盐

Cr(VI) 作为最常见的无机污染物之一, 可以被 Fe^{2+} 、硫化零价铁、ZVI 等还原剂转化为毒性较低、迁移性较差的 Cr(III), 但在中性、碱性或溶解氧存在条件下, Cr(VI) 的还原效率较低, 而 LEE et al^[31] 则发现 ZVMg 能在中性缓冲溶液中将 Cr(VI) 完全还原去除, 研究还发现, 当质量比 ZVMg: Cr(VI) < 100 时, ZVMg 会被水分子快速消耗, 并且 Cr(VI) 被还原生成的 Cr(III) 会大量沉淀在 ZVMg

表面, 因而降低了 ZVMg 的还原速率, 但是提高 ZVMg 的投加量将显著提高还原效率。LEE et al^[31] 提出, Cr(VI) 并非被 ZVMg 直接还原, 而是被 ZVMg-水反应生成的活性中间物质 (e_{aq}^- 和/或 $\text{H}\cdot$) 还原: 1) Mg 与水反应生成活性中间物质 I: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{I}$; 2) Cr(VI) 与活性中间物质 I 反应生成 Cr(III): $\text{Cr(VI)} + \text{I} \rightarrow \text{Cr(III)}$; 3) 同时活性中间物质 I 与另一种活性物质 S 反应可以生成氢气: $\text{I} + \text{S} \rightarrow \text{H}_2$ 。

ZVMg 也能高效处理水中硝酸盐, MIRABI et al^[36] 发现用 Mg/AC 可以完全去除水中硝酸盐, 而且在相同实验条件下, Mg/AC 体系对硝酸盐的去除效率显著优于 Fe/AC。ILERI et al^[9] 通过超声活化 ZVMg 还原水中硝酸盐, 发现单独超声或单独 ZVMg 均不能有效降低硝酸盐的浓度, 但两者联合可将 50 mg/L 的 NO_3^- -N 在 60 min 内降解 90% 以上, 降解产物主要是亚硝酸盐和氮气, 并且可以通过增加超声功率或 ZVMg 剂量提高亚硝酸盐转化成氮气的比例。

3.3 共存阴离子对污染物去除的影响

溶液中背景电解质对 ZVMg 腐蚀或溶解的影响主要分为抑制和促进作用^[57]。在溶液 pH 为 10~11 条件下, Mg 在不同电解质溶液中的腐蚀速率为 $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaIO}_4$; 并且 Mg 在 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀速率要比在 MgSO_4 溶液中低 2 个数量级, 这可能是由于 Na_2SO_4 能促进 ZVMg 表面形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化膜的缘故^[31]。

AGARWAL et al^[39] 利用 Mg/Pd 降解 2-氯联苯时也考察了不同阴离子对降解速率的影响, 见

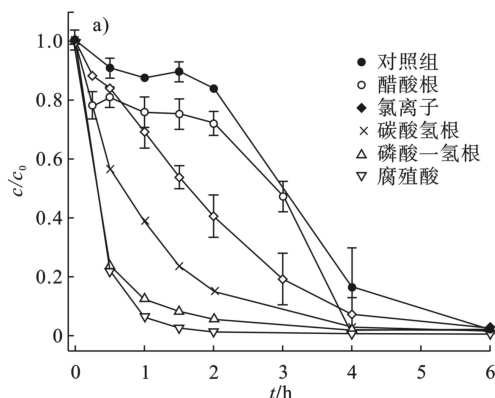


图 7。在 Mg/Pd 投加量为 4 g/L, 2-氯联苯初始浓度为 4 mg/L, 阴离子浓度为 50 mmol/L 条件下, 研究发现醋酸根 (CH_3COO^-)、氯离子 (Cl^-)、碳酸氢根 (HCO_3^-) 和磷酸一氢根 (HPO_4^{2-}) 均可作为质子供体增强 Mg/Pd 的腐蚀性; 而乙二胺四乙酸 (EDTA)、硫酸根 (SO_4^{2-}) 和磷酸二氢根 (H_2PO_4^-) 分别与 2-氯联苯溶液共存时, 则表现为先促进后抑制的作用。这是由于 EDTA 作为螯合剂容易与 Mg^{2+} 结合, 因而最初能降低 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜的形成, 增强 ZVMg 的腐蚀性, 但是 EDTA 可能迫使过多 ZVMg 进入溶液, 反而降低了 Mg 对 2-氯联苯的降解速率。 SO_4^{2-} 是一种弱腐蚀剂, 一般被认为能够加速 ZVMg 的腐蚀, 但该研究中, SO_4^{2-} 可能导致 ZVMg 表面形成了较厚的氧化膜, 正如 BARIL et al^[33] 发现将 Mg 浸入 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液 3.5 h, ZVMg 表面形成了较厚的膜, 但这层孔隙性较好的膜没有完全抑制 ZVMg 的腐蚀, 因而说明 SO_4^{2-} 最初促进了 ZVMg 腐蚀, 但随着膜增厚而逐渐降低腐蚀速率。 NO_3^- 的存在也会降低 2-氯联苯的脱氯速率, 因为 NO_3^- 可以与污染物竞争电子, 被还原为 NH_4^+ 。

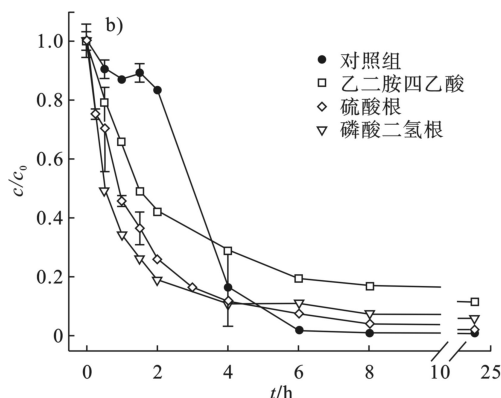


图 7 溶液中共存阴离子对镁双金属材料降解 2-氯联苯速率的影响

魏鹏刚等^[21] 也考察了不同阴离子 (Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 对 ZVMg/C 降解 TCE 的影响, 见图 8。在高浓度 (50 mmol/L) 或低浓度 (50 mmol/L) 共存阴离子溶液中, ZVMg/C 降解 TCE 的反应速率在前 2 h 内均受到不同程度的抑制作用, 但 2 h 后又呈现出不同的影响趋势, 可分为促进、抑制和无影响 3 种作用, 且同种离子在不同浓度下对 TCE 降解的影响程度也有差异。具体来说, Cl^- 具有先抑制后促进作用; 而 SO_4^{2-} 对 ZVMg 的腐蚀影响较小; HCO_3^- 和 NO_3^- 则具有明显的抑制作用。但是也有研究发现共存 Cl^- 对 Mg/Pd 降解五氯酚速率有明显的抑制作用^[14]。因此, 与阴离子对 ZVI 降解污染物的影响类似, 不同阴离子对金属还原剂的腐蚀影响

并不完全一致, 这可能取决于离子-金属-污染物三者的共同作用。

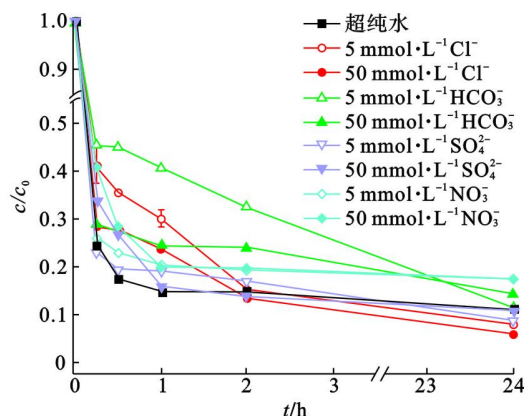


图 8 不同浓度常见阴离子对 TCE 降解的影响

3.4 共存阳离子对污染物去除的影响

魏鹏刚等^[21]研究了水溶液中不同浓度的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 与 TCE 共存时对其降解的影响,发现两者均可以提高 ZVMg 的还原活性。相比于对照实验, TCE 的降解率从原来的 89% 分别提升至 94% ~ 96% 和 99% ~ 100%, 见图 9, 说明共存金属阳离子对 ZVMg 起到了催化活化作用, 提高了 ZVMg 的利用率^[11, 48]; 而且共存 Cu^{2+} 能够使 TCE 在 15 min 内被完全降解, 比共存 Fe^{3+} 的反应速率更快, 这主要是由于 Mg/Cu 的电势差 (2.71 V) 高于 Mg/Fe (1.93 V)^[3], 对 Mg 的催化效果更显著。并且, 双金属形成有利于降低整个反应体系的 pH (<10.5), 这将抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 进而减缓了 ZVMg 表面的钝化作用。因此, 溶液中共存的过渡金属阳离子能优先被 ZVMg 原位还原并对 Mg 起到化学催化作用, 显著提高 ZVMg 的还原活性。

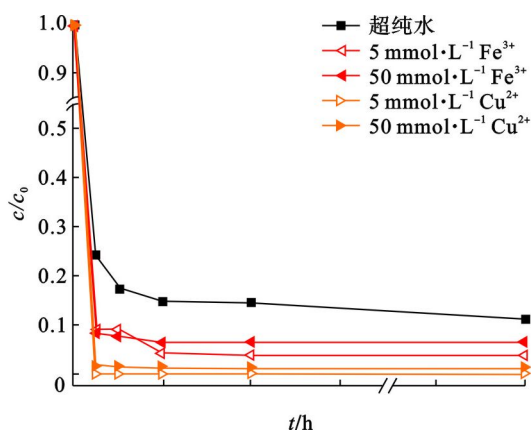


图 9 不同浓度常见阳离子对 TCE 降解的影响

4 问题与挑战

ZVMg 材料虽然在环境修复领域具有较大的应用潜力, 对多种难降解污染物具有较高的还原去除效率, 但仍有许多关键科学问题亟待解决。

(1) ZVMg 与水的腐蚀-钝化作用显著影响 ZVMg 与污染物的相互作用, 但该过程对 ZVMg 降解污染物的长期作用机制目前尚不十分清楚。

(2) ZVMg 与环境持久性难降解污染物的相互作用机理及关键影响因素有待进一步研究, 尤其是 ZVMg 的强还原作用对地下水中高浓度、高异质性和高复合有机污染物的去除效果尚不可知, 对相关作用机制的认知还处于空白。

(3) 在特定环境条件下, 水化学成分与 ZVMg 的相互作用及其对污染物降解的构-效关系研究目前还很缺乏, 关于 ZVMg 在水环境中的老化作用和

对污染物的长效机制及其对生态环境的长期影响尚未见报道。

(4) 地下水是一个复杂的环境体系, 涉及地下水、地层结构、地球化学和水化学等多种特征的综合作用, 因此地下水污染修复不仅仅是修复材料在水溶液中对污染物的处理或降解。ZVMg 材料在降解污染物的处理工艺、批量生产、与修复技术和设备上的匹配和工程应用方面还需要大量的基础研究和实践探索。

5 展望

ZVMg 作为一种绿色高效的还原材料, 相比于 ZVI, 具有反应活性更高, 表面不易钝化、在空气中更稳定和制备工艺简单等特点, 已经被证明对多种难降解污染物具有很好的去除效果, 在环境污染修复领域中具有重要的应用潜力, 但 ZVMg 在水溶液中的化学稳定性、使用安全性和长效机制还有待于进一步研究, 未来实际应用的可能性还需要大量验证工作。ZVMg 材料的研发、改性和降解污染物机理研究和工程化应用, 以及材料对生态环境的影响研究将成为未来研究的重点。ZVMg 材料的研发应用, 或将成为 ZVI 修复材料的替代产品, 为地下水污染的绿色可持续修复提供先进理论基础和关键技术储备。

参考文献

- [1] AYYILDIZ O, ACAR E, ILERI B. Sonocatalytic reduction of hexavalent chromium by metallic magnesium particles[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2016, 227(10): 1–9.
- [2] LEE G, PARK J, HARVEY O R. Reduction of Chromium(VI) mediated by zero-valent magnesium under neutral pH conditions[J]. *Water Research*, 2013, 47(3): 1136–1146.
- [3] AGARWAL S, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Chapter 25 - magnesium-based corrosion nano-cells for reductive transformation of contaminants[M]// *Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition)*. Oxford: William Andrew Publishing, 2014: 395–403.
- [4] SICILIANO A, CURCIO G M, LIMONTI C. Chemical denitrification with Mg^0 particles in column systems[J]. *Sustainability (Basel, Switzerland)*, 2020, 12(7): 2984.
- [5] DEVOR R, CARVALHO-KNIGHTON K, AITKEN B, et al. Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(6): 896–900.
- [6] IMAMURA H, NOBUNAGA T, KAWAHIGASHI M, et al. Preparation and hydriding behavior of magnesium metal clusters formed in low-temperature cocondensation: application of magnesium for hydrogen storage[J]. *Inorganic Chemistry*, 1984, 23(16): 2509–2511.
- [7] DOYLE J G, MILES T, PARKER E, et al. Quantification of total polychlorinated biphenyl by dechlorination to biphenyl by Pd/Fe and Pd/Mg bimetallic particles[J]. *Microchemical Journal*, 1998,

- 60(3): 290–295.
- [8] THOMAS S, MEDHEKAR N V, FRANKEL G S, et al. Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2015, 19(2): 85–94.
- [9] ILERI B, AYYILDIZ O, APAYDIN O. Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: Identification of reaction by-products and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 1–8.
- [10] GARBOU A M, LIU M, ZOU S, et al. Degradation kinetics of hexachlorobenzene over zero-valent magnesium/graphite in protic solvent system and modeling of degradation pathways using density functional theory[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 195–204.
- [11] AGARWAL S, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3722–3727.
- [12] SOLANKI J N, MURTHY Z V P. Reduction of 4-chlorophenol by Mg and Mg–Ag bimetallic nanocatalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(24): 14211–14216.
- [13] MORALES J, HUTCHESON R, NORADOUN C, et al. Hydrogenation of phenol by the Pd/Mg and Pd/Fe bimetallic systems under mild reaction conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(13): 3071–3074.
- [14] PATEL U D, SURESH S. Effects of solvent, pH, salts and resin fatty acids on the dechlorination of pentachlorophenol using magnesium–silver and magnesium–palladium bimetallic systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3): 308–316.
- [15] 戴乐阳, 陈清林, 林少芬, 等. 高能球磨中促进粉体细化的主要因素研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(22): 59–61.
- [16] 李学问. 机械球磨制备超细晶 Mg-3Al-Zn 合金及其组织性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [17] SONG J, KIM H, KIM H, et al. Refinement behavior of coarse magnesium powder by high energy ball milling (HEBM)[J]. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 2010, 17(4): 302–311.
- [18] ELIE M R, WILLIAMSON R E, CLAUSEN C A, et al. Application of a magnesium/co-solvent system for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in a spiked soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 793–800.
- [19] MOGHARBEL A T, YESTREBSKY C L. Dechlorination comparison of octachlorodibenzofuran over ball-milled zero-valent magnesium with and without activated carbon in different solvent systems[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102950.
- [20] ELIE M R, CLAUSEN C A, YESTREBSKY C L. Reductive degradation of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons using an activated magnesium/co-solvent system[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1273–1280.
- [21] 魏鹏刚, 韩璐, 赵迎新, 等. 球磨零价镁/石墨 (ZVMg/C) 降解水中三氯乙烯[J]. *环境化学*, 2022, 41(01): 276–287.
- [22] RIEKE R D. Preparation of highly reactive metal powders and their use in organic and organometallic synthesis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 10(8): 301–306.
- [23] BARTMANN E, BOGDANOVI B, JANKE N, et al. Active magnesium from catalytically prepared magnesium hydride or from magnesium anthracene and its uses in the synthesis[J]. *Chemische Berichte*, 1990, 123(7): 1517–1528.
- [24] HAAS I, GEDANKEN A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry[J]. *Chemical Communications*, 2008, 15: 1795–1797.
- [25] TOSHIMA N, YONEZAWA T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 1998, 22(11): 1179–1201.
- [26] ZHANG W Y, WEI P G, CHEN M, et al. Trichloroethylene dechlorination rates, pathways, and efficiencies of ZVMg/C in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 125993.
- [27] SUN Y P, LI X Q, CAO J S, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1-3): 47–56.
- [28] TIRAFERRI A, CHEN K L, SETHI R, et al. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324(1-2): 71–79.
- [29] LIU M H, WANG Y H, CHEN L T, et al. Mg(OH)₂ supported nanoscale zero valent iron enhancing the removal of Pb(II) from aqueous solution, Acs[J]. *ACS APPL Mater Inter*, 2015, 7: 7961–7969.
- [30] LING L, HUANG X Y, LI M R, et al. Mapping the reactions in a single zero-valent iron nanoparticle[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14293–14300.
- [31] LEE G, PARK J. Reaction of zero-valent magnesium with water: Potential applications in environmental remediation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 102: 162–174.
- [32] BELDJOUDI T, FIAUD C, ROBBIOLO L. Influence of homogenization and artificial aging heat treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys[J]. *Corrosion*, 1993, 49(9): 738–745.
- [33] BARIL G, PÉBÈRE N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(3): 471–484.
- [34] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5(12): 837–858.
- [35] REN Y, KANG S, ZHU J. Mechanochemical degradation of hexachlorobenzene using Mg/Al₂O₃ as additive[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015, 17(4): 607–615.
- [36] MIRABI M, GHADERI E, RASOULI SADABAD H. Nitrate reduction using hybrid system consisting of zero valent magnesium powder/activated carbon (Mg⁰/AC) from water[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 111: 627–634.
- [37] KUMAR M, CHAKRABORTY S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1-3): 112–121.
- [38] PATEL U, SURESH S. Dechlorination of chlorophenols by magnesium–silver bimetallic system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299(1): 249–259.
- [39] AGARWAL S, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Impact of organic solvents and common anions on 2-chlorobiphenyl dechlorination kinetics with Pd/Mg[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92(1-2): 17–22.
- [40] KHAN S R, BATTOOL M, JAMIL S, et al. Synthesis and characterization of Mg–Zn bimetallic nanoparticles: selective hydrogenation of p-nitrophenol, degradation of reactive carbon black 5 and fuel additive[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(2): 438–450.
- [41] HADNAGY E, MAI A, SMOLINSKI B, et al. Characterization of Mg-based bimetal treatment of insensitive munition 2, 4-dinitroanisole[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(24): 24403–24416.
- [42] DEVOR R, CARVALHO-KNIGHTON K, AITKEN B, et al. Mechanism of the degradation of individual PCB congeners using

- mechanically alloyed Mg/Pd in methanol[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(6): 761–766.
- [43] MALONEY P, DEVOR R, NOVAES-CARD S, et al. Dechlorination of polychlorinated biphenyls using magnesium and acidified alcohols[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 235–240.
- [44] COUTTS J L, DEVOR R W, AITKEN B, et al. The use of mechanical alloying for the preparation of palladized magnesium bimetallic particles for the remediation of PCBs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1380–1387.
- [45] ELIE M R, CLAUSEN C A, GEIGER C L. Reduction of benzo[a]pyrene with acid-activated magnesium metal in ethanol: A possible application for environmental remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203-204: 77–85.
- [46] GARBOU A M, CLAUSEN C A, YESTREBSKY C L. Comparative study for the removal and destruction of pentachlorophenol using activated magnesium treatment systems[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 267–274.
- [47] THANGADURAI P, SURESH S. Reductive transformation of endosulfan in aqueous phase using magnesium–palladium bimetallic systems: A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246-247: 245–256.
- [48] AGARWAL S, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D, et al. Reactivity of substituted chlorines and ensuing dechlorination pathways of select PCB congeners with Pd/Mg bimetallics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 915–921.
- [49] ENGELMANN M D, DOYLE J G, CHENG I F. The complete dechlorination of DDT by magnesium/palladium bimetallic particles[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(2): 195–198.
- [50] CWIERTNY D M, BRANSFIELD S J, ROBERTS A L. Influence of the oxidizing species on the reactivity of iron-based bimetallic reductants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3734–3740.
- [51] PATEL U, SURESH S. Dechlorination of chlorophenols using magnesium–palladium bimetallic system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2): 431–438.
- [52] MORALES J. Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 90(1): 97–108.
- [53] GAUTAM S K, SURESH S. Dechlorination of DDT, DDD and DDE in soil (slurry) phase using magnesium/palladium system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(1): 144–151.
- [54] BEGUM A, GAUTAM S K. Dechlorination of endocrine disrupting chemicals using $Mg^0/ZnCl_2$ bimetallic system[J]. *Water Research*, 2011, 45(7): 2383–2391.
- [55] USGS. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water[M]. Washington D C, USA: United States Geological Survey Water-Supply, 1992, 2254.
- [56] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [57] GULBRANDSEN E. Anodic behaviour of Mg in HCO_3^-/CO_3^{2-} buffer solutions. Quasi-steady measurements[J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(8): 1403–1412.

· 通讯作者 ·



陈梦舫, 博士, 中国科学院南京土壤研究所研究员、博导, 现任科技部重点研发计划首席科学家, 江苏省污染场地土壤与地下水修复工程实验室主任, 污染场地安全修复技术国家工程实验室副主任, 中国土壤学会土壤修复专委会顾问, 江苏省环境科学学会土壤与地下水修复专委会主任。曾任英国伦敦 2012 年奥运会地下水污染修复顾问、欧盟第七框架地下水修复专项国际顾问。

主要从事工业场地土壤与地下水污染风险管控技术、绿色高效环境修复功能材料、矿山地下水污染过程及生态修复技术等研究, 构建了基于风险的污染迁移与暴露耦合评价体系, 自主开发的场地健康与环境风险评估系列软件 (HERA) 已成为我国场地污染风险管控的重要工具; 研发了零价铁、生物质炭、过硫酸盐、黏土矿物等多种新型环境复合功能材料, 形成了绿色高效还原、高活性自由基调控高级氧化等修复技术体系, 建成了国际上首个新型纳米零价铁复合材料原位地下水化学反应屏障等 3 个地下水污染修复示范工程; 通过技术培训, 为国家培养土壤污染风险管控技术人员近 4500 名, 研究成果入选国家十三五科技成果展。主持国家重点研发计划、国家自然科学基金面上、国际合作等 20 项课题; 获省部级科学技术二等奖 2 项; 授权国家发明专利 6 项; 发表著作 5 部; 在 *Chem Eng J*、*J Hazard Mater* 等期刊发表 SCI 论文 70 余篇 (其中 6 篇入选 ESI 高被引论文), 发表中文核心期刊论文 40 余篇。

· 第一作者 ·



韩璐, 女, 博士, 中国科学院南京土壤研究所助理研究员, 主要从事场地地下水污染修复机理和场地风险评估等方面研究; 主持国家自然科学基金一项, 作为项目骨干参与了科技部 863 项目和国家重点研发计划纳米科技专项等国家科研项目, 以及《污染场地健康与水环境风险评估软件 (HERA)》、《基于互联网的污染场地土壤与地下水风险评估软件 (HERA++)》、《污染场地土壤与地下水风险管控系统 (HERA-3D)》和《纳米材料迁移和风险评估软件》的研发工作; 以第一/通信作者发表 SCI 论文 12 篇, 获得第十二届中国土壤学会科学技术二等奖 (排名第 3), 合作发表《污染场地土壤与地下水风险评估方法学》专著 1 部。