

纳米铁对水中 Cr(VI) 和 $p\text{-NCB}$ 的同步修复机制

牛少凤¹, 李春晖^{2*}, 楼章华¹, 许月萍^{1*}

(1. 浙江大学建筑工程学院, 杭州 310027; 2. 北京师范大学环境学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要: 采用化学沉淀法制备纳米级 Fe 和纳米级 Ni/Fe, 利用制备的纳米催化剂对六价铬 [Cr(VI)] 与对硝基氯苯 ($p\text{-NCB}$) 进行同步修复研究. 主要探讨纳米级 Fe 及纳米级 Ni/Fe 对 Cr(VI) 和 $p\text{-NCB}$ 同步修复过程中, 受污染水体中 Cr(VI) 和对硝基氯苯 ($p\text{-NCB}$) 的相互影响. 实验表明, 纳米级 Fe 可将 $p\text{-NCB}$ 降解为对氯苯胺 ($p\text{-CAN}$), 并不能进一步脱氯, Cr(VI) 与 $p\text{-NCB}$ 的降解存在着竞争关系. 纳米级 Ni/Fe 双金属应用于 $p\text{-NCB}$ 和 Cr(VI) 同步修复, 可以取得良好的修复效率, 反应产物为 Cr(III) 和苯胺, 并不产生中间产物. Ni(II) 浓度的增加, 可以促进脱氯反应的进行, 最佳 Ni/Fe 质量比为 1:50. 而 Cr(VI) 、 $p\text{-NCB}$ 初始浓度增加会导致脱氯率的下降. Cr(VI) 浓度为 20 mg/L 时, 对应的最大脱氯效率为 43.0%, 而 $p\text{-NCB}$ 的浓度为 40 mg/L 时, 对应的六价铬还原效率为 71.4%.

关键词: 纳米铁; Cr(VI) ; $p\text{-NCB}$; 同步修复

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0146-05

Simultaneous Remediation of Cr(VI) and $p\text{-NCB}$ by Nanoscale Iron

NIU Shao-feng¹, LI Chun-hui², LOU Zhang-hua¹, XU Yue-ping¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Key Laboratory for Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Nanoscale Fe and Ni/Fe, which were prepared by chemical deposition, were utilized as catalyst for remediation of Cr(VI) and $p\text{-NCB}$ in contaminated water. The interactions between Cr(VI) and $p\text{-NCB}$ in contaminated water during the simultaneous remediation process were analyzed. It is demonstrated from the experiment that $p\text{-NCB}$ can be degraded into $p\text{-CAN}$ by nanoscale iron, but cannot exhibit the effect of dechlorination, and that there is a competitive relationship between Cr(VI) and $p\text{-NCB}$ in the remediation process. The nanoscale Ni/Fe bimetal could be applied in simultaneous remediation of $p\text{-NCB}$ with Cr(VI) and give rise to a good remediation efficiency, where the products are only Cr(III) and $p\text{-CAN}$ without any intermediate products. It was found that the conditions of higher Ni(II) concentration can promote the degradation rate of $p\text{-NCB}$. The optimum Ni/Fe ratio is 1:50. Whereas, the higher concentrations of Cr(VI) and $p\text{-NCB}$ will lead to the lower degradation rate. Under the condition that concentration of Cr(VI) was 20 mg/L, the corresponding maximum dechlorination of $p\text{-NCB}$ was 43.0%; under the condition that concentration of $p\text{-NCB}$ was 40 mg/L, the corresponding maximum removal efficiency of Cr(VI) was 71.4%.

Key words: nanoscale iron; Cr(VI) ; $p\text{-NCB}$; simultaneous remediation

自从 Gillham 等^[1]首次实地试验考察了零价铁 (Fe^0) 对氯代有机物的还原性脱氯效果以来, Fe^0 还原技术因其成本低、效果好, 备受国内外研究者关注, 用 Fe^0 化学还原法对污染地下水的修复已成为一个非常活跃的研究领域^[2~14]. 与常规的颗粒铁粉相比, 纳米铁颗粒具有以下特点: ① 粒径小, 一般是 1~100 nm, 可被地下水有效传递; ② 易分散, 能够长期保留在悬浮液中, 可灵活应用于地下水和土壤污染的原位和异位修复^[15,16]; ③ 比表面积大, 表面吸附能力强, 反应活性强, 还原效率和还原速率远远高于普通铁粉^[17~22]. Wang 等^[23]分别采用纳米铁与普通铁还原三氯乙烯 (TCE) 和多氯联苯 (PCB), 发现纳米铁的脱氯反应速率常数是普通铁粉的 10~100 倍. Ponder 等^[24]研究表明, 在相同实验条件下, 纳米级 Fe^0 对 Cr(VI) 和 Pb(II) 的还原速率是普通 Fe^0 的

5 倍. 除了 Cr(VI) 和 Pb(II) 之外, 纳米级 Fe^0 对其他重金属离子如 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 等均有良好的去除效果^[25~27]. 程荣等^[28]通过长期间歇试验考察了纳米级 Fe^0 的稳定性, 纳米级 Fe^0 具有良好的稳定性, 可长期应用于地下水中污染物的处理^[29,30].

对地下水威胁最大的是汞、镉、铅、铬等重金属及难分解的有机物^[31~34]. 纳米铁对土壤、地下水修复研究多针对有机污染, 对重金属污染修复的报道较少, 关于两者同步修复尚未见报道. 本试验选取铬 [Cr(VI)] 与硝基氯苯 ($p\text{-NCB}$) 为对象, 采用化学法合成的纳米级 Fe^0 , 在中性条件下进行纳米级 Fe^0 去

收稿日期: 2008-01-14; 修订日期: 2008-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50709002, 20407015)

作者简介: 牛少凤 (1975~), 女, 博士后, 主要研究方向为水资源和水环境修复, E-mail: niu_sf@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chunhui@bnu.edu.cn; yuepingxu@zju.edu.cn

除 Cr(VI)与 *p*-NCB 的影响研究,以期为地下水及废水中含氯有机物及重金属的同步修复提供理论依据.

1 材料与方法

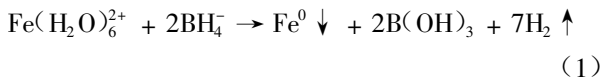
1.1 实验材料

硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.0% ~ 101.0%, 分析纯)、硼氢化钠(NaBH_4 , 96%)、硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, 分析纯)、重铬酸钾(99.8%)、对氯硝基苯(化学纯)、对氯苯胺($\geq 98.0\%$)、苯胺(99.5%)、还原铁粉($\geq 98.0\%$, 分析纯)无水碳酸钠($\geq 99.8\%$, 分析纯)碳酸氢钠($\geq 99.5\%$, 分析纯)、丙酮($\geq 99.5\%$, 分析纯)、硫酸(95% ~ 98%, 分析纯)、甲醇($\geq 99.7\%$, 色谱纯).

1.2 实验方法

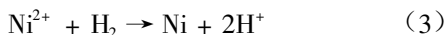
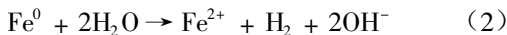
1.2.1 纳米级 Fe 的制备

室温下,在剧烈搅拌下将浓度为 0.54 mol/L 的 NaBH_4 水溶液逐滴加入装有等体积 0.27 mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的 1 000 mL 三口烧瓶中,即可制得纳米级 Fe 粉,将制得的纳米级 Fe 粉用去离子水洗 3 次.亚铁离子按方程(1)被还原为纳米级 Fe^0 :



1.2.2 纳米级 Ni/Fe 的制备

在剧烈搅拌并通氮气的条件下,使新制备的纳米级 Fe 粉与一定体积 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液反应,然后用去离子水将其洗至 SO_4^{2-} 最低浓度,即可得到纳米级 Ni/Fe 双金属.反应方程式如下所示:



1.2.3 同步修复反应

将含一定量 Cr(VI)(*p*-NCB, 或 Cr(VI)和 *p*-NCB 的混合液)的水溶液加入到装有经洗涤的纳米级 Fe 或纳米级 Ni/Fe 双金属的 1 000 mL 三口烧瓶中,在恒温并通氮气的条件下搅拌反应,在选定的时间间隔用注射器取样.将所取样品用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,然后加一滴浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,除去铁离子,再用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,留待分析.

1.2.4 分析方法

有机物的定量分析采用高效液相色谱法(Waters 810),分析条件为,分离柱: Nova-Pak C18, 6 nm, 4 μm , 3.9 mm $\times$ 150 mm; 紫外检测器,检测波长 254 nm; 流动相: MeOH/ H_2O (80 : 20); 流速 1.0

mL/min; 柱温 35 $^\circ\text{C}$; 进样量 20 μL .

氯离子用离子色谱法测定(792 Basic IC, 瑞士万通).分析条件为,分离柱: Metrosep A Supp4, 4 mm $\times$ 250 mm; 电导检测器; 流动相: 1.0 mmol/L NaHCO_3 + 2.0 mmol/L Na_2CO_3 + 5% (体积比) 丙酮, 流速 1.0 mL/min; 进样量 20 μL , 进样前,样品需经过 0.45 μm , 微孔滤膜过滤.脱氯率由实验测出的氯离子量与 *p*-NCB 完全脱氯产生的氯离子量的比值计算得到.

六价铬($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)采用二苯碳酰二肼分光光度法测定;总铬采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 纳米级 Fe 还原修复

反应条件为: 纳米级 Fe 浓度为 0.4 g/L, *p*-NCB 浓度为 200 mg/L, 初始 pH = 6, 温度 25 $^\circ\text{C}$, 转速 600 r/min.

在纳米级 Fe 的作用下, *p*-NCB 被降解成为对氯苯胺(*p*-CAN), 并不能进一步脱氯.从图 1 可以看出, Cr(VI)对 *p*-NCB 的降解有明显的影响.随着 Cr(VI)浓度的增加, *p*-CAN 的产量明显减少.当体系中没有投加 Cr(VI)时, 30 min 时 *p*-CAN 的产量为 32.3 mg/L, 而当 Cr(VI)浓度为 10 mg/L 时, 30 min 时 *p*-CAN 的产量只有 23.5 mg/L.可见 Cr(VI)和 *p*-NCB 存在着竞争反应的关系, Cr(VI)浓度的增加会占据 Fe 的表面反应活性位, 并且会形成钝化层, 阻碍 *p*-NCB 的降解.曲线 30 min 后呈下降趋势, 表明 *p*-CAN 被吸附到 Fe 表面, 并且被钝化层覆盖住, 导致液相中的 *p*-CAN 的量减少.反应过程中并没有检测到 *p*-NCB 和 Cr(VI), 表明由于纳米级 Fe 巨大的比表面积, *p*-NCB 和 Cr(VI)被迅速吸附到纳米级 Fe 表面并且发生反应.

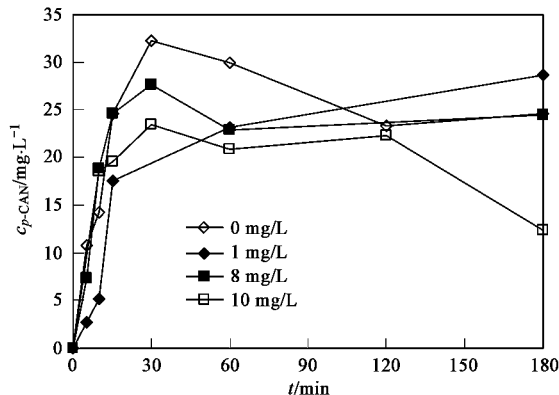


图 1 Cr(VI)浓度对 *p*-CAN 产量的影响

Fig.1 Effect of Cr(VI) concentration on the production of *p*-CAN

2.2 Ni 存在时纳米级 Fe 还原修复

反应的基准条件为:纳米级 Fe 为 6 g/L, Ni(II)浓度为 60 mg/L, Cr(VI)浓度为 10 mg/L, *p*-NCB 浓度为 40 mg/L, 温度 25℃, 初始 pH 值 5.5, 转速 600 r/min.

2.2.1 反应过程各物质浓度变化

图 2 为反应过程中各物质浓度变化的典型过程. Cr(VI)在 2 min 内即已全部被吸附到纳米级 Fe 表面, 整个过程中浓度始终为 0. *p*-NCB 被迅速吸附到纳米级 Fe 表面并发生反应, 在 5 min 内浓度已下降到检测限以下. 中间产物 *p*-CAN 基本检测不到, 可能是由于纳米级 Ni/Fe 的吸附和钝化层的覆盖而没有被释放到液相中. *p*-NCB 降解的最终产物为苯胺和氯离子, 两者浓度先增加到一个最大值, 然后由于 Ni/Fe 表面的吸附而有所下降. 整个过程 Fe(II)始终维持在低浓度状态(< 4 mg/L).

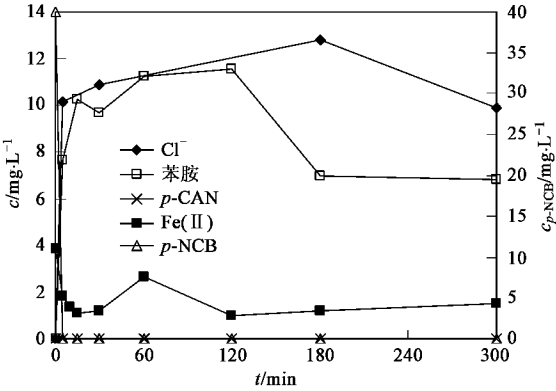


图 2 反应过程中各物质浓度变化的典型过程
Fig.2 Transformation progress of *p*-NCB and production over nanoscale Fe catalysts as a function of time

2.2.2 Ni(II)浓度变化对修复效率的影响

在反应的过程中, Ni(II)作为催化剂起到了催化加氢的作用, 可以大大促进脱氯的效率. 本研究考察了当 Ni(II)浓度分别为 30、60、90、120 mg/L 时, 反应脱氯效率的变化见图 3. 当 Ni(II)浓度为 30 mg/L 时, 300 min 的脱氯效率为 35.2%; Ni(II)浓度增加到 60 mg/L 时, 180 min 的脱氯效率为 61.8%; Ni(II)浓度为 90 mg/L 和 120 mg/L 时, 最大脱氯效率高达 77.9% 和 100%. 反映了 Ni(II)浓度对反应脱氯有明显的促进作用. 为了取得完全的脱氯效果, 最佳的镍铁质量比为 1:50. 反应过程中, 氯离子浓度的先升高后降低, 是由于反应过程中 Fe⁰ 表面钝化层的形成, 致使脱氯产生的 Cl⁻ 被包裹住而没有被释放到水中.

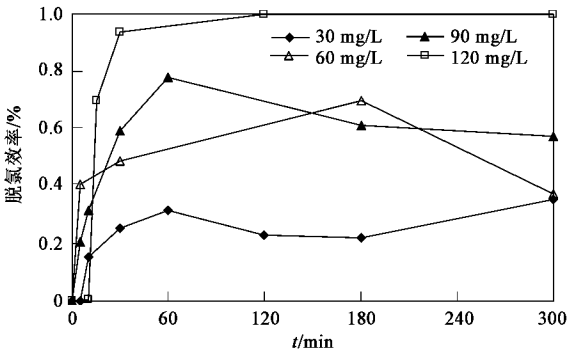


图 3 Ni(II)浓度对脱氯效率的影响
Fig.3 Effect of Ni(II) on the dechlorination during simultaneous remediation

2.2.3 Cr(VI)浓度对脱氯效率的影响

为了研究在修复过程中 Cr(VI)和 *p*-NCB 相互影响的关系, 考察了不同的 Cr(VI)浓度对反应脱氯的影响(图 4). 当 Cr(VI)处于低浓度范围(0 ~ 5 mg/L), *p*-NCB 的脱氯效率可达 100%. 随着 Cr(VI)浓度的升高, 脱氯效率明显下降. 当 Cr(VI)浓度为 10、15、20 mg/L 时, 对应的最大脱氯效率分别为 69.8%、48.3% 和 43.0%. 可以推测 Cr(VI)在 Fe⁰ 表面生成了铬铁共沉淀物, 影响了 *p*-NCB 脱氯的进行, 故反应中 Cr(VI)和 *p*-NCB 的关系是竞争的关系. 反应过程中检测不到 Cr(VI), 是由于纳米铁过量, 使得 Cr(VI)在短时间内被完全去除.

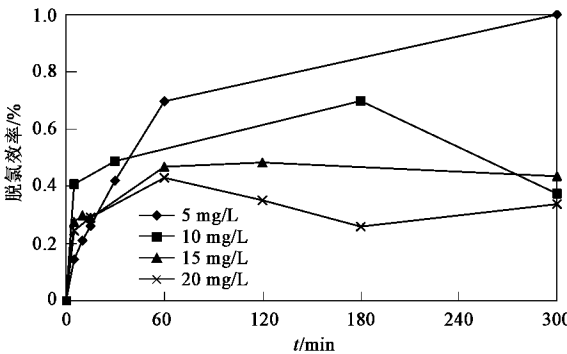


图 4 Cr(VI)浓度对脱氯效率的影响
Fig.4 Effect of Cr(VI) on the dechlorination during simultaneous remediation

2.2.4 *p*-NCB 浓度对除铬效率的影响

在反应中变更 *p*-NCB 的投加量, 通过检测 Cr(VI)在反应过程中的浓度变化, 从而确定 *p*-NCB 和 Cr(VI)两者在反应中的关系. 具体的反应条件为: 纳米级 Fe⁰ 浓度为 0.3 g/L, Ni(II)浓度为 3 mg/L, Cr(VI)初始浓度为 20 mg/L, 温度为 25℃, 初始 pH 值

为 5.5, 转速为 600 r/min.

p-NCB 的投加对 Cr(VI)还原的影响(图 5). 从图 5 中可知, 反应中 p-NCB 的浓度是对 Cr(VI)的还原效率有明显影响. 随着 p-NCB 初始浓度的增加, Cr(VI)的还原效率不断降低. 当 p-NCB 浓度为 10、20、30、40 mg/L 时, 对应的六价铬还原效率分别为 90.1%、89.4%、84.1% 和 71.4%. 这一结果进一步证明了 Cr(VI)和 Fe⁰, p-NCB 和 Fe⁰ 的反应是竞争反应的关系. p-NCB 抢占了 Fe⁰ 的活性反应表面, 降低了 Cr(VI)的还原效率.

反应过程中同时对 Cl⁻、p-NCB、p-CAN 和苯胺等有机物进行了检测, 反应过程中出现 Cl⁻ 浓度比去离子水的本底浓度还要低, 表明反应过程中, 没有 Cl⁻ 生成, 而水中的 Cl⁻ 受纳米级 Ni/Fe 吸附和解吸的影响, 部分 Cl⁻ 去除, 出现比本底浓度略低现象; 反应过程中检测不到 p-NCB 等各种有机物, 表明 p-NCB 被迅速的吸附到纳米级 Ni/Fe 表面, 由于降解反应十分缓慢, 没有检测到产物的产生.

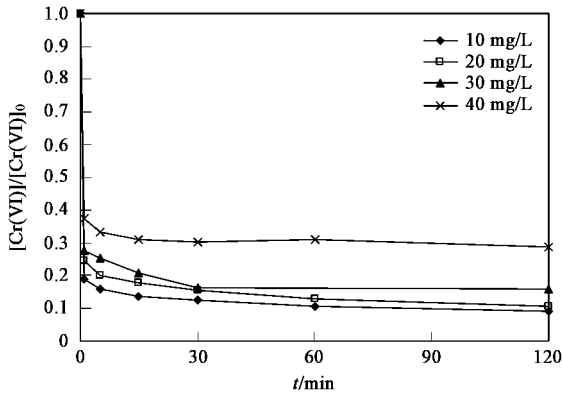
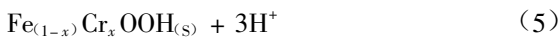
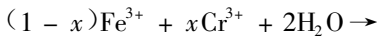
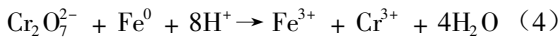


图 5 p-NCB 的投加对 Cr(VI)还原的影响

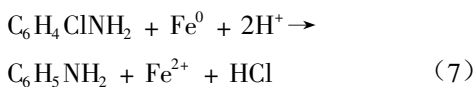
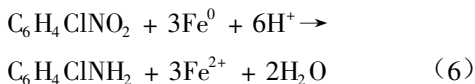
Fig.5 Effect of p-NCB on the Cr(VI) removal during simultaneous remediation

2.3 同步修复机制探讨

纳米级 Fe 还原 Cr(VI)为 Cr(III)和 Fe(III)共沉淀物的形成如方程(4)和(5)所示.



纳米铁对 p-NCB 催化还原脱氯步骤见方程(6)和(7).



纳米铁对水中 Cr(VI)和 p-NCB 的同步修复时, 两者表现为竞争与抑制关系. 随着反应的进行, 水中的 Fe²⁺ 与溶液中的溶解氧和 OH⁻ 反应, Cr(VI)被还原为 Cr(III), 其反应的最终产物为 Cr(III)和 Fe(III)氢氧化共沉淀物, 反应后 Cr(III)和 Fe(III)氢氧化共沉淀物覆盖在纳米铁表面, 形成表面钝化层, 阻碍催化还原脱氯反应的进一步进行.

3 结论

(1)在纳米级 Fe 修复过程中, p-NCB 和 Cr(VI)被吸附到纳米级 Fe 表面, 发生反应. p-NCB 和 Cr(VI)在反应中存在竞争与抑制关系, p-NCB 在和 Cr(VI)同步修复中的产物为 p-CAN, 没有进一步脱氯.

(2)纳米级 Ni/Fe 双金属应用于 p-NCB 和 Cr(VI)同步修复, 可以取得良好的修复效率. 镍作为催化剂起到了催化加氢的作用, 可以大大促进脱氯的效率, 最佳的镍铁质量比为 1:50. 反应产物为 Cr(III)和苯胺, 并不产生中间产物. Ni(II)浓度的增加, 可以促进脱氯反应的进行, 而 Cr(VI)和 p-NCB 初始浓度的增加, 会导致脱氯率的下降. Cr(VI)浓度为 20 mg/L 时, 对应的最大脱氯效率为 43.0%, 而 p-NCB 的浓度为 40 mg/L 时, 对应的六价铬还原效率为 71.4%.

参考文献:

[1] Gillham R W, O'hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.

[2] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes [J]. Colloids and Surfaces A, 2001, 191(1/2): 97-105.

[3] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by nanoscale zero valent iron in a water/ methanol solution [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(19): 5208-5215.

[4] Morrison S J, Metzler D R, Dwyer B P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, 56: 99-116.

[5] Sayles G D, You G R, Wang M X, et al. DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(12): 3448-3454.

[6] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰ [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 66-71.

[7] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences,

- 2006, **31**(4): 111-122.
- [8] Lien H L, Zhang W X. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles [J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1999, **125**(11): 1042-1047.
- [9] Lien H L, Wilkin R. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2005, **59**(3): 377-386.
- [10] Xu X H, Zhou H Y, He P, *et al.* Catalytic dechlorination kinetics of *p*-dichlorobenzene over Pd/Fe catalyst [J]. Chemosphere, 2005, **58**(8): 1135-1140.
- [11] 徐新华, 周红艺, 汪大猷. 金属催化还原技术对 *p*-二氯苯的脱氯 [J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 97-101.
- [12] 魏红, 李克斌, 童少平, 等. 镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响 [J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 154-157.
- [13] 吴德礼, 王红武, 马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1802-1807.
- [14] 程荣, 王建龙, ZHANG Wei-xian. 纳米 Fe⁰ 颗粒对三种单氯酚的降解 [J]. 中国环境科学, 2006, **26**(6): 698-702.
- [15] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview [J]. Nanoparticles Research, 2003, **5**: 323-332.
- [16] Sun Y P, Li X Q, Cao J, *et al.* Characterization of zero-valent iron nanoparticles [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2006, **120**(1): 47-56.
- [17] Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, *et al.* Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2000, **41**(8): 1307-1311.
- [18] Li C, Chen Y, Chiu K, *et al.* Synthesis of nanoscale reaction pits network on zerovalent iron powder surface [J]. Surface Science, 2006, **600**(6): 1382-1390.
- [19] 徐新华, 刘永, 卫建军, 等. 纳米级 Pd/Fe 双金属体系对水中 2, 4-二氯苯酚脱氯的催化作用 [J]. 催化学报, 2004, **25**(2): 138-142.
- [20] 徐新华, 卫建军, 汪大猷, 等. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究 [J]. 中国环境科学, 2004, **24**(1): 76-80.
- [21] 裴婕, 刘毅慧, 陈景文, 等. 纳米级与普通还原降解偶氮染料的比较 [J]. 环境化学, 2004, **23**(2): 229-230.
- [22] 刘毅慧, 全雯, 陈景文, 等. 氯代芳烃脱氯速率常数的 QSPR 研究 [J]. 大连理工大学学报, 2000, **40**(3): 301-304.
- [23] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(7): 2154-2156.
- [24] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported nanoscale zero-valent iron [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(12): 2564-2569.
- [25] Lavine B K, Auslander G, Ritte J. Polarographic Studies of Zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment [J]. Microchemical Journal, 2001, **70**: 69-83.
- [26] 邹晓东, 叶以富. 金属材料的水处理技术中的应用现状及发展趋势 [J]. 工业水处理, 2002, **22**(10): 4-8.
- [27] 王文成, 吴德礼, 马鲁铭. 零价金属还原降解水中污染物的应用研究综述 [J]. 四川环境, 2007, **26**(3): 99-103.
- [28] 程荣, 王建龙, ZHANG Wei-xian. 纳米 Fe⁰ 作用下 4-氯酚的脱氯特性及机理 [J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 578-583.
- [29] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展 [J]. 化学进展, 2006, **18**(1): 93-99.
- [30] Shoemaker. Permeable reactive barriers [A]. In: Rumer R R, Mitchell J K. Assessment of Barrier Containment Technologies [R]. Baltimore Maryland: International Containment Technology Workshop, 1995. 301-353.
- [31] 王超. 土壤及地下水污染研究综述 [J]. 水利水电科技进展, 1996, **16**(6): 1-4.
- [32] 钟佐荣. 地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展 (一) [J]. 水文地质工程地质, 2001, **3**: 1-3.
- [33] 郭华明, 王焰新. 地下水有机污染治理技术现状及发展前景 [J]. 地质科技情报, 1999, **18**(2): 69-72.
- [34] 刘菲, 钟佐荣. 地下水中氯代烃的格栅水处理技术 [J]. 地学前缘, 2001, **8**(2): 309-314.