

纳米零价铁修复 Cr(VI)污染土壤的研究进展

苏慧杰^{1,2,3}, 方战强^{1,2,3*}

(1.华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2.广东省水环境生态治理与修复工程技术研究中心, 广东 广州 510006; 3.广东高校城市水环境生态治理与修复工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要:随着铬盐生产、金属加工、电镀、皮革等工业活动以及污水灌溉和施用污泥等农业活动的进行,六价铬(Cr(VI))不断进入土壤中,严重污染土壤环境。纳米零价铁由于其比表面积大、反应活性高及还原能力强等优点,已日渐用于Cr(VI)污染土壤的修复中。本文概述了纳米零价铁修复Cr(VI)污染土壤的最新研究进展,总结了主要修复机理及影响因素,最后指出了纳米零价铁修复Cr(VI)污染土壤的发展前景及研究方向。

关键词:纳米零价铁;Cr(VI)污染土壤;修复;还原;固定

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2015)06-0525-05

doi: 10.13254/j.jare.2015.0141

Research Progresses on Remediation of Hexavalent Chromium-contaminated Soil by Nanoscale Zero-valent Iron

SU Hui-jie^{1,2,3}, FANG Zhan-qiang^{1,2,3*}

(1.School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2.Guangdong Technology Research Center for Ecological Management and Remediation of Water System, Guangzhou 510006, China; 3.Guangdong Technology Research Center for Ecological Management and Remediation of Urban Water System, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the development of industrial and agricultural activities, hexavalent chromium (Cr(VI)) has been widely detected in soil, especially in sites associated with chromate production, metal processing, electroplating, leather tanning, sewage irrigation and sludge fertilization. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) has been widely used in the remediation of Cr(VI)-contaminated soil due to its large specific surface area, high reactivity and reducing capability. This paper presented the latest development of nZVI technology in the remediation of Cr(VI)-contaminated soil, and summarized the main mechanisms and its associated influencing factors. In addition, the development prospect of this technology was pointed out.

Keywords: nanoscale zero-valent iron (nZVI); Cr(VI)-contaminated soil; remediation; reduction; immobilization

随着铬盐生产、电镀、皮革等工业活动以及污水灌溉和施用污泥等农业活动的进行,六价铬(Cr(VI))不断进入土壤中,对土壤环境造成了污染。根据国家环保部和国土资源部2014年4月17日公布的《全国土壤污染状况调查公报》,全国土壤重金属总超标率为16.1%,其中铬污染物点位超标率为1.1%。土壤受Cr(VI)污染后,不仅会影响作物产量及品质,并且会

通过食物链进入人体而危害人体健康。因此,如何有效修复Cr(VI)污染土壤一直是国内外学者的研究重点。

近年来纳米零价铁已日渐成为Cr(VI)污染土壤修复的研究热点。纳米零价铁(Nanoscale zero-valent iron, nZVI)是指粒径在1~100 nm范围内的零价铁颗粒^[1],由于其具有粒径小、比表面积大、表面活性高及还原能力强等优点^[2],已日渐用于Cr(VI)污染土壤的修复中。研究表明,nZVI修复Cr(VI)污染土壤的途径是与Cr(VI)发生反应,将高毒性、高活性的Cr(VI)还原为低毒性、低流动性的Cr(III),降低其在土壤中的迁移性及生物可利用性。

本文概述了nZVI修复Cr(VI)污染土壤的最新

收稿日期:2015-06-02

基金项目:广东高校城市水环境生态治理与修复工程技术研究中心建设项目(2012gczx A005);广东省水环境生态治理与修复工程技术研究中心项目(2014B090904077)

作者简介:苏慧杰(1992—),女,硕士研究生,研究方向为重金属铬污染土壤的修复。E-mail: 1061840096@qq.com

* 通信作者:方战强 E-mail: zhqfang@senu.edu.cn

研究进展,总结了目前 nZVI 处理 Cr(VI)污染土壤的主要修复机理及影响因素,最后指出了 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的发展前景及研究方向。

1 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的研究

1.1 研究进展

nZVI 因其优越的吸附性能、较强的还原活性,已日渐用于 Cr(VI)污染土壤的修复中。如 Cao 等^[3]用 nZVI 修复铬矿渣,研究结果表明,1 g nZVI 能还原 69.3~72.7 mg Cr(VI);Singh 等^[4]用 nZVI 修复铬污染土壤,结果表明,5 g·L⁻¹ 的 nZVI 经 50 d 修复后,Cr(VI)去除率达到 99%。虽然 nZVI 在修复 Cr(VI)污染土壤的应用日益增多,但由于 nZVI 自身存在着不足^[2],导致实际修复中还存在以下问题:(1) nZVI 具有磁性,易团聚成较大颗粒,会降低反应的比表面积,导致修复效果的降低;(2)nZVI 在与 Cr(VI)反应过程中,易与周围环境介质(H₂O, O₂)反应生成钝化层,导致其活性降低;(3)nZVI 团聚后,其粒径较大,不易穿过土壤孔隙进行修复,进而流动性较差;(4) nZVI 具有生物毒性,进入土壤介质后,不易回收再利用,具有引起二次污染的风险;(5)nZVI 修复 Cr(VI)污染的土壤,会造成土壤板结且释放过量铁离子引起二次污染等,不利于土壤的再利用及植物的再生长。

为提高 nZVI 的稳定性及反应活性,近年来的研究方向主要是对 nZVI 进行改性,以使 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的潜力得到充分的发展。目前,nZVI 的改性技术以表面修饰法和载体法为主。表面修饰法是指在制备过程中,通过表面活性剂等高分子物质(如淀粉^[5]、壳聚糖^[6]、羧甲基纤维素(CMC)^[7]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[8]及聚丙烯酸(PAA)^[9]等)对 nZVI 的表面进行改性,通过提高颗粒之间的位阻或者增加颗粒间的静电排斥力而使 nZVI 颗粒保持在较小的粒径范围内,进而提高颗粒的分散性及稳定性^[10-11],达到对土

壤中 Cr(VI)的有效去除。例如 Xu 等^[12]用 CMC 对 nZVI 进行修饰,可以显著提高 nZVI 的稳定性、反应活性及其在土壤中的流动性,从而对 Cr(VI)的去除效率明显提高。Wang 等^[13]利用 CMC 对 nZVI 进行修饰,得到悬浮力高、活性稳定的纳米颗粒,通过沉降实验,发现纳米颗粒在 15 d 后仍然有良好的反应活性。载体法是指将 nZVI 负载于功能性材料上,利用载体表面的基团或者孔道来防止纳米零价铁的团聚。目前常用的功能性材料主要有硅藻土、蒙脱土、炭基材料、二氧化硅等^[14-15]。Li 等^[16]用硅砂负载 nZVI,并用于修复 Cr(VI)污染土壤,结果表明,硅砂能提高 nZVI 在土壤中的流动性,达到对 Cr(VI)有效的去除。有研究^[17]将 nZVI 嵌入海藻酸钙水凝胶球中增加 nZVI 的活性及迁移性,阻止其凝聚,结果显示,仅用 1.5 g 的 nZVI 就可在 1 h 内去除 98% 的 Cr(VI),去除率明显增强。以上众多研究表明,对 nZVI 进行改性,可以提高其反应活性、稳定性能及流动性能,从而提高其对土壤中 Cr(VI)的修复效率,表 1 为 nZVI 改性前后修复 Cr(VI)污染土壤的效果对比。

nZVI 在修复 Cr(VI)污染土壤的过程中会造成土壤板结及二次污染,针对这一问题,近年来研究者趋向于将 nZVI 与有机肥或炭基材料(活性炭、生物炭等)联合使用来克服这一难题。如 Vemula M 等^[21]将 CMC-nZVI 与农场粪肥混合修复 Cr(VI)污染的土壤,结果显示,当 CMC-nZVI 的量从 0.1 mg·100 g⁻¹ 增加到 0.3 mg·100 g⁻¹ 和农场粪肥的量从 50 mg·100 g⁻¹ 增加到 100 mg·100 g⁻¹ 时,Cr(VI)的还原率可从 60% 增加到 80%;Helen E Sneath 等^[22]的研究表明,使用 5% W·W⁻¹ Fe 屑和 1% W·W⁻¹ 生物炭联合修复矿山弃土,相比于 5% W·W⁻¹ Fe 屑单独修复,太阳花根、茎的生物量增加了 400 mg。研究表明,炭基材料主要有以下特性^[23-25]:(1)炭基材料富含有机质及 N、P、K 等营养元素,可以提高土壤肥力;(2)炭基材料比表面积较大,

表 1 nZVI 改性前后修复 Cr(VI)污染土壤的效果对比

Table 1 Comparison of removal efficiencies of hexavalent chromium in soil between modified nano iron and nano iron

修复材料	nZVI 用量	Cr(VI)含量	修复效率	参考文献
nZVI	0.15 g·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹	修复 1 h 时,nZVI 对 Cr(VI)的去除率为 52%, 而 CMC-nZVI 对 Cr(VI)的去除率达到 100%	[13]
CMC-nZVI	0.15 g·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹		
nZVI	1.5% W·W ⁻¹	100 mg·kg ⁻¹	3 h 时 nZVI 对 Cr(VI)的去除率为 67.3%, 而淀粉修饰 nZVI 对 Cr(VI)的去除率达到 100%	[18]
淀粉修饰 nZVI	1.5% W·W ⁻¹	100 mg·kg ⁻¹		
nZVI	0.27 g·L ⁻¹	100 mg·kg ⁻¹	nZVI 完全去除 Cr(VI)修复时间为 3 h, 而 CMC-nZVI 完全去除 Cr(VI)仅需 1 h	[19]
CMC-nZVI	0.09 g·L ⁻¹	100 mg·kg ⁻¹		
nZVI	0.4 g·L ⁻¹	40 mg·L ⁻¹	修复 3 h 时,nZVI 对 Cr(VI)的去除率为 65.45%, 而硅砂负载 nZVI 对 Cr(VI)的去除率达到 88%	[20]
硅砂负载 nZVI	0.4 g·L ⁻¹	40 mg·L ⁻¹		

pH 值较高且表面有较多的羟基、羧基和羰基官能团,可以降低重金属的迁移能力及生物可利用性;(3)炭基材料具有较丰富的孔隙结构,与 nZVI 联用可以疏松土质,减少 nZVI 对土壤孔隙的阻塞,进而缓解 nZVI 造成的土壤板结现象;(4)炭基材料可阻止 nZVI 表面形成氧化膜,增加其活性,且由于其表面有较多负电荷,易吸附与固定阳离子,进而减少铁离子的释放。总之,将 nZVI 与有机肥或炭基材料联用修复 Cr(VI)污染的土壤既能提高其对 Cr(VI)修复效率、降低 Cr(VI)的生物可利用性,还可以改善土壤结构、提高土壤肥力,且有机肥或炭基材料成本低廉,来源广泛,是以后发展研究的主要趋势。

目前,大多数 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的研究还处于实验室小型试验阶段,很少是半工业规模与场地修复。Singh 等^[14]在污染场地进行土料堆实验,测试了 nZVI 场地修复 Cr(VI)的有效性,但只是简单测试其对 Cr(VI)的修复效果,并未对影响修复效果的环境条件进行测定。Jan 等^[26]研究了 nZVI 原位修复 Cr(VI)及其对土著微生物群落的影响,是首次描述 nZVI 在真实的环境条件下用于场地修复 Cr(VI)污染的土壤,并对生态毒性进行评估的研究。由于真实的土壤环境是一个复杂体系,因此,为了使 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的技术推广到实际应用中,还需要开展更多的中试试验和场地修复试验。

1.2 修复机理

目前多数研究^[17-18,27]表明 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的机理主要是还原固定作用,其主要通过以下 2 种途径:

1.2.1 直接还原

直接还原即 nZVI 的表面电子转移到 Cr(VI)上^[28-29],其修复机理见图 1^[18]:

具体的反应过程包括:(1)溶液中的 Cr(VI)通

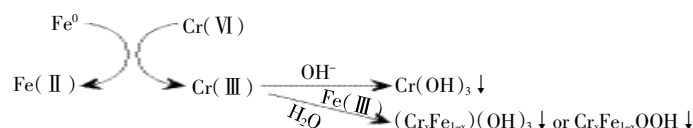


图 1 nZVI 对 Cr(VI)的直接还原机理图

Figure 1 Schematic of Cr(VI) reduction mechanisms by nanoscale zero-valent iron in direct pathway

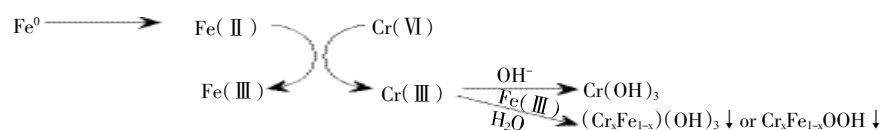


图 2 nZVI 对 Cr(VI)的间接还原机理图

Figure 2 Schematic of Cr(VI) reduction mechanisms by nanoscale zero-valent iron in indirect pathway

过固液界面的能斯特边界层扩散至 nZVI 的表面,进而吸附在 nZVI 的表面;(2)由于 nZVI 的强还原性,Cr(VI)在 nZVI 的表面被还原并形成氢氧化物沉淀或是 Fe(III)-Cr(III)络合物,之后还原产物脱附并转移到液相中。

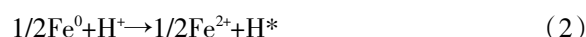
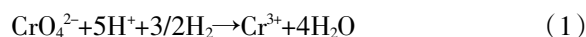
1.2.2 间接还原

间接还原即 Cr(VI)被 Fe²⁺或氢分子所还原或者是由 nZVI 腐蚀所产生的活性氢原子所还原。

(1)Cr(VI)被 Fe²⁺所还原^[30],其修复机理见图 2^[18]:

具体的反应过程包括:①nZVI 被空气氧化生成 Fe²⁺;②溶解性的 Fe²⁺与溶液中的 Cr(VI)接触,Cr(VI)还原并形成氢氧化物沉淀或是 Fe(III)-Cr(III)络合物沉淀,之后还原产物脱附并转移到液相中。

(2)Cr(VI)被氢分子^[31]或 nZVI 腐蚀所产生的活性氢原子^[32]所还原,其反应式为公式(1)~公式(3):



尽管目前研究者对 nZVI 修复 Cr(VI)污染土壤的机制说法不一,但已有不少研究表明反应后的铬主要以 Cr(OH)₃ 或 Fe(III)-Cr(III)的形式存在^[33-34]。

1.3 影响因素

nZVI 修复土壤中 Cr(VI)污染物的效果主要受 Cr(VI)的初始浓度、nZVI 投加量、反应时间、改性材料和土壤本身的理化性质等因素的影响。

1.3.1 Cr(VI)的初始浓度

土壤中 Cr(VI)的初始浓度对修复效果影响很大,Cr(VI)的去除效率随着初始浓度的增加而显著降低,Reyhaniatabara 等^[18]的研究也证实了这一点。其主要原因是 nZVI 表面的活性位点足够去除低浓度 Cr(VI),而当土壤中 Cr(VI)的浓度增加到一定的量时,nZVI 则会因为表面的活性位点被完全占据而导致还原能

力下降。

1.3.2 nZVI 的投加量

nZVI 的投加量是影响修复效果的重要因素,土壤中 Cr(VI) 的修复效果与 nZVI 投加量呈显著正相关性,这在 Du 等^[35]的研究中也得到证实。这主要是因为增加 nZVI 的投加量,既增大了反应的表面积,又提供了更多的反应活性位点,从而提高了反应速率。目前较多数研究探究了 nZVI 的最佳用量,其原因主要是 nZVI 制备成本较高,且过多的 nZVI 进入土壤中,会影响土壤结构,不利于土壤的再利用及植物的再生长。

1.3.3 反应时间

nZVI 去除土壤中 Cr(VI) 的效果与反应时间相关。nZVI 对 Cr(VI) 的去除效果是随着反应时间延长而提高,而去除率是随着反应时间延长而变小,其原因主要是随着反应的进行,nZVI 表面会形成惰性膜,阻碍了后续反应的进行。Reyhanitabara 等^[18]的研究表明,在反应开始的前 2 min 内接近于 50%Cr(VI) 被固定,之后随着时间的延长而逐渐增加,3 h 时固定率达到 94.4%。

1.3.4 改性材料

改性材料的用量对 nZVI 修复 Cr(VI) 污染土壤的效果有很大的影响。增加改性材料的用量能提高 nZVI 对 Cr(VI) 的去除率,这主要是因为对 nZVI 进行改性可以解决纳米零价铁自身的不足,保持其反应活性与稳定性。当改性材料用量过多时,去除效率会随之降低,其原因可能是过量的改性材料占据了 nZVI 的表面,抑制 nZVI 表面的电子向 Cr(VI) 的转移,从而阻止反应的进行。如 Wang 等^[13]的研究表明,当 CMC 浓度分别是 0、0.1、0.3、0.5、1 g·L⁻¹ 时,CMC-nZVI 对 Cr(VI) 的去除率分别是 52%、69%、77%、94%、88%。Li 等^[20]的研究也表明同样的规律,确定了硅砂负载型 nZVI 中硅砂的最佳比例为 85 wt%。

1.3.5 土壤本身的理化性质

土壤本身的理化性质主要包括土壤种类、土壤溶液的 pH 值、土壤空隙率、含水率、土壤中有机质的存在(如腐植酸)与土壤中离子种类及浓度(Ca²⁺、Na⁺)等,都对 nZVI 去除土壤中 Cr(VI) 污染物有很大的影响。如 Bae 等^[36]的研究表明,溶液的 pH 值影响铁基材料的反应速率,材料的表面电荷也与 pH 值密切相关;Du 等^[35]的研究表明,在含水量充足时,nZVI 对铬矿加工残留物中的 Cr(VI) 还原效果很好,其原因是充足的水量能促进 nZVI 中的电子转移到铬矿加工残留物中。

2 展望

近些年,越来越多的学者关注于 nZVI 改性技术的研究,旨在解决 nZVI 易团聚、易氧化,流动性及稳定差等缺点,以使 nZVI 修复 Cr(VI) 污染土壤的潜力得到充分的发展。然而,nZVI 修复 Cr(VI) 污染土壤还存在一些问题:

(1)nZVI 制备成本较高,不宜用于大规模的场地修复中,如何有效地降低 nZVI 制备成本是实际应用中急需解决的问题;

(2)nZVI 对土壤中 Cr(VI) 的修复机制还不明确,即 nZVI 修复 Cr(VI) 是直接还原为主还是间接还原为主,以及还原产物存在的形态如何,这些都是今后值得进一步研究;

(3)nZVI 修复 Cr(VI) 污染的土壤,修复过程中会改变土壤结构,不利于土壤的再利用及植物的再生长;且修复后 nZVI 难以回收,其在土壤中的毒性机制具有不确定性;

(4)nZVI 修复 Cr(VI) 污染的土壤,降低了 Cr(VI) 的迁移性及生物利用性,但 Cr 总量未减少,一旦土壤环境发生变化,当其生物利用性逐渐增加时,会造成二次污染,因此,可以考虑将 nZVI 技术与农业工程技术相结合,使还原后的铬完全从土壤中清除;

(5)目前的研究大多数只是实验室研究,为了使 nZVI 修复 Cr(VI) 污染土壤的技术更好地推广到实际应用中,还需要考虑与其他污染物共存下对修复效果的研究,因此,应进行场地修复试验。

参考文献:

- [1] 高园园,周启星. 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 418-425.
GAO Yuan-yuan, ZHOU Qi-xing. The application and prospect of treating hexavalent chromium-contaminated soil with nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 418-425. (in Chinese)
- [2] FANG Zhan-qiang, QIU Xin-hong, CHEN Jin-hong, et al. Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor[J]. *Desalination*, 2011, 267(1): 34-41.
- [3] CAO Jia-sheng, ZHANG Wei-xian. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 132(2): 213-219.
- [4] Singh R, Misra V, Singh R P. Removal of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) from soil contaminated with tannery wastes[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 88(2): 210-214.
- [5] Alidokht L, Khataee A R, Reyhanitabar A, et al. Cr(VI) immobilization process in a Cr-spiked soil by zerovalent iron nanoparticles: Optimiza-

- tion using response surface methodology[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2011, 39(7): 633–640.
- [6] Reyhanitabar A, Alidokht L, Khataee A, et al. Application of stabilized Fe⁰ nanoparticles for remediation of Cr(VI)-spiked soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63(5): 724–732.
- [7] Franco D V, Da Silva L M, Jardim W F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2009, 197(1): 49–60.
- [8] LIANG Bin, XIE Ying-ying, FANG Zhan-qiang, et al. Assessment of the transport of polyvinylpyrrolidone-stabilised zero-valent iron nanoparticles in a silica sand medium[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16:2485.
- [9] Gordon C, Yang C, Tu Hsiu-chuan, Hung Chih-Hsiung. Stability of naniron slurries and their transport in the subsurface environment[J]. *Separation and purification Technology*, 2007,58:166–172.
- [10] HE Feng, ZHAO Dong-ye. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6216–6221.
- [11] LIN Yu-hao, Tseng Hui-hsin, Wey Ming-yen, et al. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(10): 2260–2267.
- [12] XU Yin-hui, ZHAO Dong-ye. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41: 2101–2108.
- [13] WANG Qian, QIAN Hui-jing, YANG Yue-ping, et al. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 114(1–4): 35–42.
- [14] Yuan Peng, Liu Dong, Fan Mingde, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1–3): 614–621.
- [15] ZHANG Shu-juan, LI Xiao-yan, J Paul Chen. An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(10): 232–238.
- [16] LI Yong-chao, JIN Zhao-hui, LI Tie-long, et al. Removal of hexavalent chromium in soil and groundwater by supported nano zero-valent iron on silica fume[J]. *Water Science*, 2011, 2781–2787.
- [17] Ritu Singh, Virendra Misra, Rana Pratap Singh. Remediation of Cr(VI) contaminated soil by zero-valent iron nanoparticles entrapped in calcium alginate beads[C]. International Conference on Environmental Science and Development, 2011: 162–164.
- [18] Reyhanitabar A, Alidokhta L, et al. Application of stabilized Fe⁰ nanoparticles for remediation of Cr(VI)-spiked soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63(5): 1–9.
- [19] Singh R, Misra V, Singh R P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(9): 4063–4073.
- [20] LI Yong-chao, LI Tie-long, JIN Zhao-hui. Stabilization of Fe⁰ nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(7): 1211–1218.
- [21] Vemula M, Tollamadugu N V K V Prasad, Balam R Reddy, et al. Con-junctive effect of CMC-zero-valent iron nanoparticles and FYM in the remediation of chromium-contaminated soils[J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4(4): 417–484.
- [22] Helen E Sneath, Tony R Hutchings, Frans A A M de Leij. Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene co-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 361–366.
- [23] 杨璋梅, 方战强. 生物炭修复 Cd, Pb 污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(6): 525–531.
- YANG Zhang-mei, FANG Zhan-qiang. The research progress of repairing the soil polluted by Cd and Pb with biochar[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(6): 525–531. (in Chinese)
- [24] 许妍哲, 方战强. 生物炭修复土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 35(2): 156–159.
- XU Yan-zhe, FANG Zhan-qiang. The research progress of repairing the heavy metal-contaminated soil with biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 35(2): 156–159. (in Chinese)
- [25] Parmila Devi, Anil K Saroha. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 525–531.
- [26] Jan Němeček, Ondřej Lhotský, Tomáš Cajthaml, et al. Nanoparticles zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 485–486: 739–747.
- [27] Ritu Singh, Virendra Misra, Rana P Singh. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011(13): 4063–4073.
- [28] El-Shazly A, Mubarak A, Konsowa A. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres[J]. *Desalination*, 2005, 185(1): 307–316.
- [29] AI Zhi-hui, CHENG Ying, ZHANG Li-zhi, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6955–6960.
- [30] Lee J W, Cha D K, Oh Y K, et al. Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 354–360.
- [31] Melitas N, Chuffe-Moscoso O, Farrell J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: Corrosion inhibition and passive oxide effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(19): 3948–3953.
- [32] Gould J P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron[J]. *Water Research*, 1982, 16(6): 871–877.
- [33] LI Xiao-qin, CAO Jia-sheng, ZHANG Wei-xian. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2131–2139.
- [34] Manning B A, Kiser J R, Kwon H, et al. Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 586–592.
- [35] DU Jing-jing, LU Jin-suo, WU Qiong, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012:152–158.
- [36] Bae Sungjun, Lee Woojin. Inhibition of nZVI reactivity by magnetite during the reductive degradation of 1,1,1-TCA in nZVI/magnetite suspension[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 96(1–2): 10–17.