

DOI:10.13476/j.cnki.nsbtdqk.2019.0018

邓强,李卉,韩占涛,等.绿茶还原制备纳米铁对模拟地下水中Cr(VI)的去除效果[J].南水北调与水利科技,2019,17(1):130-137. DENG Q,LI H,HAN Z T,et al. Study on the removal efficiency of nano-sized iron particles produced by green tea reduction on Cr(VI) in simulated groundwater[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology,2019,17(1):130-137. (in Chinese)

## 绿茶还原制备纳米铁对模拟地下 水中Cr(VI)的去除效果

邓强<sup>1</sup>,李卉<sup>2,3</sup>,韩占涛<sup>2,3</sup>,王贵玲<sup>2</sup>,马春晓<sup>2,3</sup>

(1. 河北地质大学 水资源与环境学院,石家庄 050031;2. 中国地质科学院 水文地质环境地质研究所,石家庄 050061;  
3. 河北省、中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室,石家庄 050061)

**摘要:**利用绿茶提取液还原制备的纳米铁(GT-NIP)对水中六价铬具有良好的去除效果的原理,通过向含水层中注入GT-NIP可望实现六价铬在地下水中的原位去除,但尚未得到验证。为此,首先利用绿茶提取液还原法制备纳米铁,然后考察了其对水中六价铬的还原效果,再利用柱试验研究GT-NIP对模拟地下水中六价铬的去除效果。结果表明:利用绿茶提取液制备的纳米铁为圆球形,大小均匀,直径约为10~20 nm,且分散性较好,其中Fe<sup>2+</sup>含量为55.6%,Fe<sup>3+</sup>含量为44.4%。GT-NIP悬浮液在水中Cr(VI)具有良好的降解能力,当GT-NIP质量浓度为1.0 g/L时,反应1 h,初始浓度为100 mg/L的Cr(VI)去除率达到96.8%;在柱试验中,GT-NIP可以顺利穿透砂柱,平均出流百分比为68.6%。质量浓度为100 mg/L的Cr(VI)溶液流过该纳米铁砂柱后,流出液中Cr<sup>3+</sup>质量浓度约为0.20 mg/L,Cr<sup>6+</sup>质量浓度为0.10~0.25 mg/L,即六价铬去除率达到99%以上。

**关键词:**绿茶;纳米铁;六价铬;原位降解;地下水修复

中图分类号:X523

文献标志码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



### Study on the removal efficiency of nano-sized iron particles produced by green tea reduction on Cr(VI) in simulated groundwater

DENG Qiang<sup>1</sup>, LI Hui<sup>2,3</sup>, HAN Zhantao<sup>2,3</sup>, WANG Guiling<sup>2</sup>, MA Chunxiao<sup>2,3</sup>

(1. Resource and Environmental College, Hebei Geology University, Shijiazhuang 050031, China;

2. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China; 3. Key

Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, China)

**Abstract:** Nano-iron produced by reduction with green tea extract (GT-NIP) has good removal efficiency of hexavalent chromium in water. It is expected that the removal of hexavalent chromium from groundwater can be achieved in situ by injecting GT-NIP into the aquifer; but this has not been verified yet. In this paper, we prepared nano-iron by reduction with green tea extract, measured its reduction effect on hexavalent chromium in water, and then used sand column to study its removal efficiency on hexavalent chromium in simulated groundwater. The GT-NIP we made were spherical and uniform in size, with a diameter of 10-20 nm and good dispersion stability in water. They consisted of 55.6% Fe<sup>2+</sup> and 44.4% Fe<sup>3+</sup>. When GT-NIP mass concentra-

收稿日期:2018-05-31 修回日期:2018-11-16 网络出版时间:2018-11-21

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.tv.20181119.1753.002.html>

基金项目:中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201629);中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费项目(JYYWF201835);河北省自然科学基金项目(D2017504004)

作者简介:邓强(1992—),男,江西宜春人,主要从事水文地质方面研究。E-mail:ysyn3036@163.com

通信作者:韩占涛(1977—),男,河北石家庄人,研究员,博士,主要从事地下水与土壤修复技术研究。E-mail:hanzhantao1977@163.com

tion was 1.0 g/L, after 1 h of reaction, the removal rate of Cr(VI) with an initial mass concentration of 100 mg/L reached 96.8%. In the column test, GT-NIP could pass through the sand column, with an average outflow percentage of 68.6%. When a Cr(VI) solution of 100 mg/L was injected into the sand mass column, the concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  was about 0.20 mg/L, and the mass concentration of  $\text{Cr}^{6+}$  in the effluent was 0.10–0.25 mg/L; that is, the total removal rate of hexavalent chromium by GT-NIP was more than 99%.

**Key words:** green tea; nano-sized iron particles; hexavalent chromium; in-situ degradation; groundwater remediation

随着社会生产生活的不断发展,铬已被广泛用于金属加工、电镀、制革等行业<sup>[1-2]</sup>。排入水体中的铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在<sup>[3]</sup>,其中 Cr(VI) 以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等形式存在,对生物毒性较大并且十分持久<sup>[4-5]</sup>,Cr(VI) 也容易通过呼吸道、皮肤和黏膜等方式被人体吸收,对人体健康构成巨大危害,长期接触或者吸入甚至有致癌风险<sup>[6-8]</sup>。相比易随水流迁移的 Cr(VI),Cr(III) 容易水解成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀而从水体中分离出来,并且其毒性远低于 Cr(VI),故将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 会大大降低其环境危害<sup>[9]</sup>。

零价铁及其氧化物是近年来兴起的一类化学修复材料,对水体中的卤代烃和重金属均具有较好的降解或去除效果<sup>[10-13]</sup>。随着纳米科技的发展,研究发现相较于普通铁材料,纳米铁颗粒(NIP)具有粒径小、比表面积大、反应速率高等特点<sup>[14-17]</sup>,作为修复材料应用于地下水原位修复,具有修复范围不受污染深度限制的优点,因此获得了国内外越来越多的关注<sup>[18-19]</sup>。

传统化学还原法制备的纳米铁颗粒表面活性较高,但易发生团聚而失去氧化活性,且制备成本高<sup>[20-21]</sup>。近年来,Machado 等人<sup>[22-25]</sup>利用树叶、荨麻、茶叶等植物提取液还原制备的纳米铁很好地克服了以上缺点,多酚不仅可以作为纳米粒子的螯合剂和封端剂,还在还原生成纳米铁的同时保护其不被氧化和团聚<sup>[26]</sup>,使纳米铁在含水层中有很好的运移能力,且该方法生产成本低、毒性小,是一种应用前景很好的绿色制备方法。Sofija 等<sup>[27]</sup>研究发现利用橡木、桑树和樱桃叶提取物制备的纳米铁,当其质量浓度为 0.2 g/L 时,反应 10 min 后对水中 Cr(VI) 的去除率均能达到 90%。Mystrioti 等<sup>[28]</sup>研究绿茶(GT),丁香(CL),薄荷(SM)等五种植物提取物还原制备纳米铁的有效性,发现绿茶和丁香提取液制备的纳米铁对 Cr(VI) 具有最优去除效果。多酚还原法制备的纳米铁可有效去除水中 Cr(VI),但地下含水层条件相对复杂,该类纳米铁是否可以注入含水层中,并实现地下水中 Cr(VI) 的原位去除,尚未见相关报道。为此,本研究利用绿茶提取液还原制

备纳米铁(本文缩写为 GT-NIP),通过批试验验证它对水中 Cr(VI) 的降解效果,再采用一维玻璃柱模拟研究 GT-NIP 在含水层中的运移能力,及其对地下水中 Cr(VI) 去除效果,以期为 GT-NIP 应用于 Cr(VI) 污染地下水的修复提供重要依据。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

普通绿茶茶叶,产自河南信阳市浉河区春香茶场;实验用药剂重铬酸钾、氯化钠、氯化铁、乙醇、硫氰酸盐等均为分析纯,购自天津致远化学试剂有限公司;实验用水为去离子水;实验所用天然细砂,采自河北正定县,理化性质参数详见表 1。用去离子水清洗其表面以去除杂尘,利用高压灭菌锅对细砂进行高温灭菌,再烘干后备用。

表 1 天然细砂的理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of the natural fine sand

名称	粒径/mm	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	pH	孔隙度/%	主要成分
细砂	0.18~0.25	2.445	7.34	44.08	SiO <sub>2</sub>

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 介质表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM,日立高新 SU8000,日本)结合 X 射线能谱分析仪(EDS, Thermo Ns7, 美国)对经处理的试验用砂的表面形态和元素组成进行测定。测试时将待测样品进行喷金处理,然后在加速电压为 3 kV,流速为 80  $\mu\text{A}$  的条件下观察。此外,为明确 Cr(VI) 在 GT-NIP 表面的反应物沉淀元素组分,对反应后介质进行 SEM 观测和能谱表征。

#### 1.2.2 GT-NIP 悬浮液的制备及表征

利用专利方法<sup>[29]</sup>制备 GT-NIP 悬浮液。往 250 mL 烧杯中加入 100 mL 体积比为 1:1 的水、乙醇混合溶液和 4 g 绿茶,保鲜膜封口后加热到 80  $^{\circ}\text{C}$ ,然后静置至室温,利用抽滤装置将茶叶和提取液分离备用;将一定量  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到 50 mL 去离子水中,制备成 4 g/L 的  $\text{FeCl}_3$  溶液;取 50 mL 绿茶提

取液,将制备好的 50 mL  $\text{FeCl}_3$  溶液缓慢倒入提取液中混合,并用叶轮式搅拌器搅拌 20 min,即获得 GT-NIP 悬浮液。

利用透射电镜 (TEM, 日立 Titan<sup>TM</sup> G2 60—300, 日本) 测定 GT-NIP 的形貌,将 GT-NIP 悬浮液滴到铜片上,低温烘干后测定;利用 X 射线光电子光谱 (XPS, 赛默飞 K-Alpha, 英国) 测定 GT-NIP 元素价态含量。用 180° 半球能量分析器,能量范围 0~5 000 eV, X 射线束斑面积从 900  $\mu\text{m}$  到 200  $\mu\text{m}$  连续可调,测试参数为单色  $h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$ , 功率 150 W, 500  $\mu\text{m}$  束斑。

### 1.2.3 GT-NIP 去除水中 $\text{Cr(VI)}$ 批试验

配制 200 mg/L  $\text{Cr(VI)}$  溶液,并取 50 mL 置于 250 mL 磨口具塞锥形瓶中,再将制备好的 50 mL GT-NIP 悬浮液加入到锥形瓶中,密封后,置于摇床上在 25  $^\circ\text{C}$  下以 150 r/min 震荡,定时取样,监测反应体系 pH、ORP 变化情况,并测定溶液中  $\text{Cr(VI)}$  和  $\text{Cr(III)}$  的质量浓度变化,试验设置空白样及平行样各一组。

### 1.2.4 GT-NIP 去除模拟地下水中 $\text{Cr(VI)}$ 的柱试验

采用直径 2.5 cm, 长度为 20 cm 的有机玻璃柱开展模拟试验 (图 1)。向柱子中填装中砂介质,逐层填装并不断夯实,填装完毕后,柱中砂层厚度为 16 cm。利用蠕动泵通入去离子水冲洗砂柱 24 h, 然后以一定的流速通入 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液 300 mL, 接着向砂柱中通入 20 孔隙体积 (PV) 的 GT-NIP 悬浮液,再用 17 孔隙体积去离子水冲洗砂柱。向砂柱中注入 10 PV 质量浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cr(VI)}$  溶液,定量收集出流液,测定  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  质量浓度变化,再用去离子水冲洗砂柱,直至出流液中

$\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  质量浓度稳定为止。整个过程地下水流速保持 0.266 m/d。设置两组平行样,一组空白样。



图 1 GT-NIP 去除模拟地下水中  $\text{Cr(VI)}$  的柱试验装置  
Fig. 1 Column test device for the removal of  $\text{Cr(VI)}$  in simulated groundwater by GT-NIP

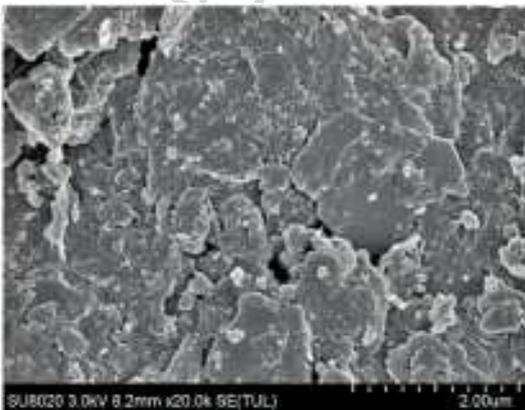
### 1.3 测试方法

利用紫外分光光度计 (岛津 UV—2550, 日本) 测定  $\text{Cr}^{6+}$  和总铬质量浓度,采用二苯碳酰二肼分光光度法 (GB 7467—87), 使用 10 mm 的比色皿,于波长 540 nm 处进行分光光度测定。测定方法  $\text{Cr}^{6+}$  最低检出限为 0.004 mg/L, 最高检出质量浓度是 1.0 mg/L。利用差减法计算  $\text{Cr}^{3+}$  质量浓度。

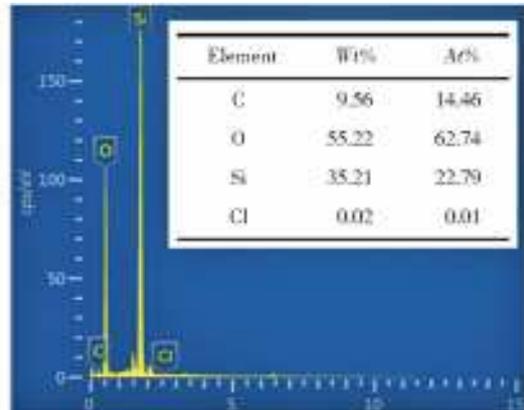
## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟含水层介质表征

图 2 为砂样的 SEM 照片及 EDS 能谱图, SEM 照片显示天然砂表面粗糙,排列致密。EDS 能谱测试结果表明介质主要组成元素为 C、O、Si, 原子百分含量分别为 14.46%、62.74% 和 22.79%, 另外还含有少量氯元素。



(a) SEM照片



(b) EDS能谱图

图 2 介质的 SEM 照片和 EDS 能谱图

Fig. 2 SEM photo and EDS spectrum of sand particles used in column study

### 2.2 GT-NIP 颗粒表征

从图 3 可以看出,绿茶提取液还原  $\text{Fe}^{3+}$  制得的

纳米铁颗粒为圆球形,形态均匀,其直径约为 10~20 nm,且分散性较好。通过 XPS 分峰软件进行分

峰(图 4),并结合 XPS 数据库可知,零价铁的峰与二价铁的峰相接近,较难分清,因此 A<sub>1</sub> 和 A<sub>3</sub> 可能为单质铁或二价铁的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub>,A<sub>2</sub> 和 A<sub>4</sub> 分别为三价铁的 2p<sub>3/2</sub>,2p<sub>1/2</sub>。关于多酚提取液能否将三价铁或二价铁还原为零价铁,目前尚有许多争论。其中,有研究认为还原产物中只有零价铁<sup>[30-31]</sup>,也有研究认为还原产物中没有或只有少量零价铁,主要为三价铁和二价铁<sup>[32-33]</sup>。总体上,我们认为零价铁氧化的电位为-0.42 V,而茶多酚氧化的电位为-0.32 V 左右,零价铁的还原能力大于茶多酚,所以理论上并不能将二价铁或三价铁还原为零价铁。因此 A<sub>1</sub> 和 A<sub>3</sub> 应该为二价铁的峰。将各价态原子所属峰的面积进行积分,其中 A<sub>1</sub> 峰面积为 12 525,A<sub>2</sub> 峰面积为 12 134,A<sub>3</sub> 峰面积为 5 683,A<sub>4</sub> 峰面积为 2 454,所以 GT-NIP 中

$$n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+}) = (A_1 + A_3)/(A_2 + A_4) = 18\ 208/14\ 588 = 5 : 4$$

即,颗粒中 Fe<sup>2+</sup> 含量为 55.6%,Fe<sup>3+</sup> 含量为 44.4%。

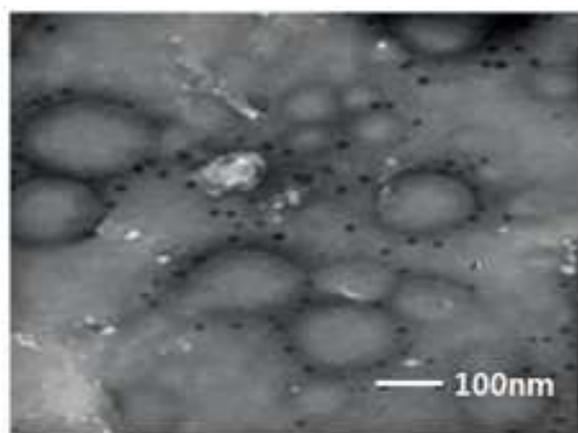


图 3 纳米铁颗粒透射电镜图  
Fig. 3 TEM image of GT-NIP

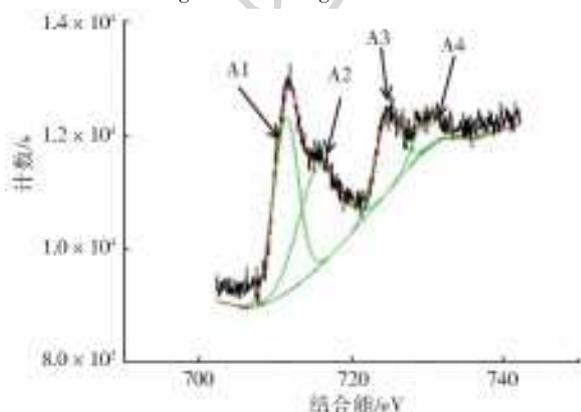


图 4 GT-NIP 的 XPS 分峰图  
Fig. 4 XPS spectrum of GT-NIP

### 2.3 GT-NIP 对水中 Cr(VI) 的去除效果

从图 5 能够看出,反应 1 h,Cr(VI) 质量浓度迅速从 100 mg/L 下降至 3.2 mg/L,去除率为 96.8%,

552 h 内持续监测,发现 Cr(VI) 质量浓度始终保持在较低的水平 (<6 mg/L),去除率为 94.0%~96.8%,同时,三价铬质量浓度由 0 mg/L 上升至 84.8 mg/L(图 6),说明 GT-NIP 对于 Cr(VI) 具有较好的去除效果。观察整个降解过程可以发现,反应开始时 Cr(VI) 质量浓度迅速降低,随后略有反弹,然后趋于稳定,这是因为纳米铁对于 Cr(VI) 等重金属的降解过程为表面吸附和化学还原两个过程<sup>[34]</sup>,反应开始时,Cr(VI) 被迅速吸附于 GT-NIP 颗粒表面,其质量浓度大幅降低,同时被吸附的 Cr(VI) 不断被还原为 Cr(III),Cr(III) 浓度迅速上升,说明 GT-NIP 对 Cr(VI) 也具有较好的吸附-还原效果。

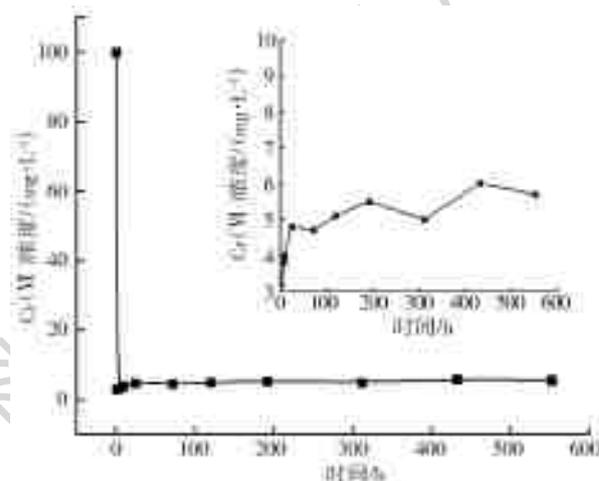


图 5 反应过程中 Cr(VI) 浓度变化情况  
Fig. 5 Change of Cr(VI) concentration during the reaction

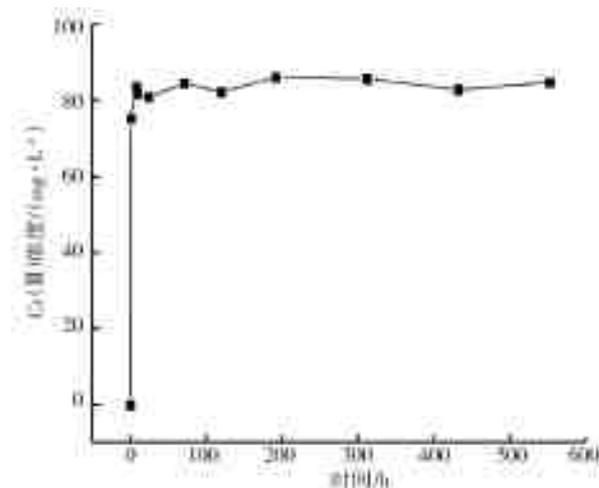


图 6 反应过程中 Cr(III) 浓度变化情况  
Fig. 6 Change of Cr(III) concentration during the reaction

图 7 为反应溶液 pH 和 ORP 变化曲线。反应开始时,溶液 pH 和 ORP 分别为 1.8 和 308.2 mv,反应开始后,由图能够看出,pH 上升至 2.0 左右,后下降并稳定至 1.7~1.8,ORP 值先下降至 290.5 mv,后逐渐上升并稳定在 301~310 mv,在 pH 值为 2 左右时,Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的氧化还原电位为 200~300 mV,

这说明 GT-NIP 能够还原 Cr(VI), 化学还原是 Cr(VI) 从水中去除的主要机理<sup>[35-37]</sup>。

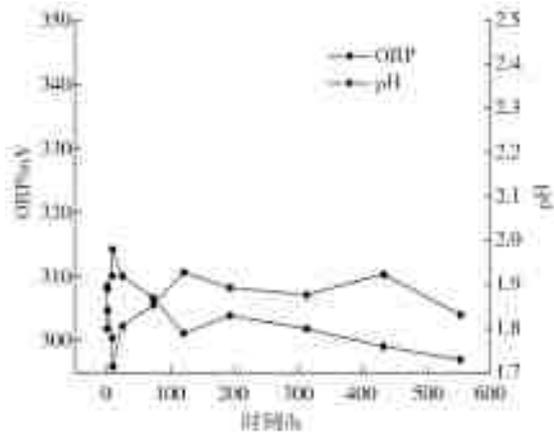


图 7 溶液 pH 和 ORP 变化情况

Fig. 7 Change of solution pH and ORP during the reaction

## 2.4 GT-NIP 的运移情况及对模拟地下水中 Cr(VI) 的去除效果

GT-NIP 在砂柱中的穿透曲线见图 8。由图可知, 当通入的 GT-NIP 悬浮液体积小于 8.5 PV 时, 出流液中检测不到 GT-NIP, 随着悬浮液的不通入, 出流液浓度随之增大, 说明 GT-NIP 具有良好的运移能力, 对流入流出砂柱的 GT-NIP 进行总量核算, 结果见表 1, 在本试验条件下, GT-NIP 的平均出流百分比为 68.6%。

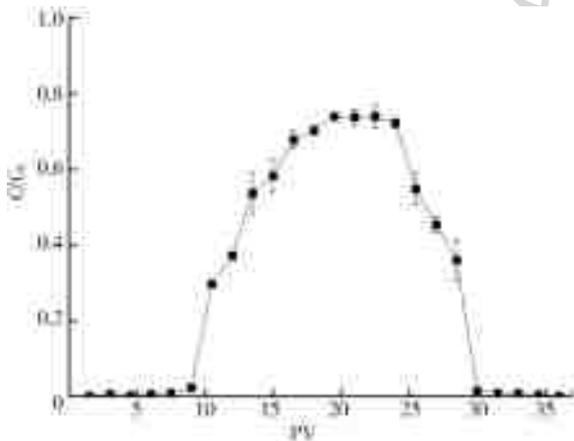


图 8 GT-NIP 在天然砂中的穿透曲线

Fig. 8 The breakthrough curve of GT-NIP in natural sand

表 2 GT-NIP 在天然砂中的迁移分布总量

Tab. 2 Total amount of GT-NIP migration and distribution in natural sand

编号	总滞留量/ mg	总流出量/ mg	总注入量/ mg	流出与注入量 百分比/%
1	216.72	488.48	705.20	69.27
2	215.15	483.44	698.59	69.20
3	230.20	478.06	708.26	67.50

图 9、10 给出了 GT-NIP 砂柱对模拟地下水中 Cr(VI) 的去除情况。由图 9 可以看出, 在空白砂柱

中, 出流液 Cr(VI) 质量浓度迅速升高, 4 PV 后出流浓度比已达到 0.992, 而在含有 GT-NIP 的砂柱中, 在通入 Cr(VI) 溶液 4PV 前, 出流液 Cr(VI) 质量浓度始终低于检测限, 说明流经 GT-NIP 砂柱的 Cr(VI) 全部被还原, 去除率接近 100%; 随后出流液相对浓度逐渐增加, 说明随着吸附和还原反应的进行, 砂柱中的 GT-NIP 反应活性不断被消耗, 对 Cr(VI) 的去除效率不断降低, 通入 10 PV Cr(VI) 溶液后, Cr(VI) 去除率下降到 65%, 出流液浓度上升到 35%, 此时换用去离子水冲洗砂柱, 从图 10 可以看出, 15 天内, 出流液 Cr(VI) 质量浓度保持在 0.10~0.27 mg/L, Cr<sup>3+</sup> 质量浓度由 0.42 mg/L 逐渐下降至 0.20 mg/L 后趋于稳定, 说明 GT-NIP 对 Cr(VI) 的去除具有较好的稳定性, 固定在 GT-NIP 砂柱中的 Cr 元素不容易被释放, 即 GT-NIP 可有效修复 Cr(VI) 污染地下水。

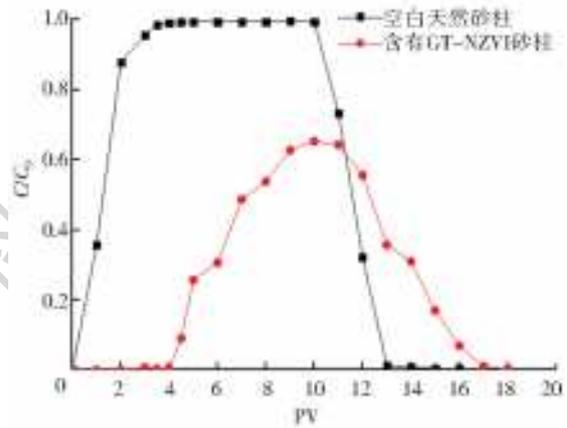


图 9 Cr(VI) 在砂柱中的穿透曲线

Fig. 9 Breakthrough curve of Cr(VI) in sand column

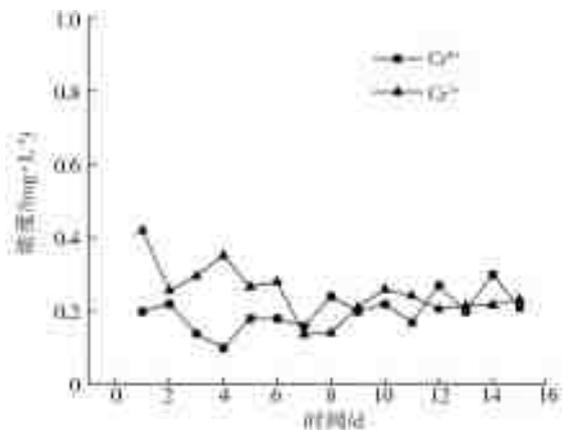


图 10 去离子水冲洗砂柱时流出液中 Cr(VI) 及 Cr(III) 浓度变化曲线

Fig. 10 Change of Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup> concentration in the effluent when the column was flushed by deionized water

## 2.5 反应后介质表征

反应后介质的 EDS 能谱测试结果(图 11)显示, 介质表面沉积物主要组成元素为 C、O、Si、Cr 和

Fe, 原子百分含量分别为 20.52%、69.13%、9.35%、0.46% 和 0.54%, 对比反应前介质元素组成及百分含量可以发现, 反应后介质沉淀物 C 含量增加, 新增加了 Cr 和 Fe。其中, C 来自于茶多酚, Fe 来自于沉淀的 GT-NIP, Cr 为被 GT-NIP 固定的六价铬。

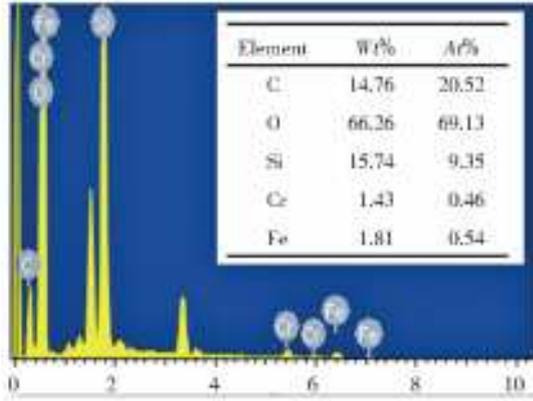


图 11 反应后介质的 SEM 图片及 EDS 能谱

Fig. 11 SEM photo and EDS spectrum of sand medium after reaction

### 3 结论

(1) 绿茶提取液还原三价铁制得的 GT-NIP 颗粒为圆球形, 形态均匀, 直径约为 10~20 nm, 且分散性较好; 其中,  $Fe^{2+}$  含量为 55.6%,  $Fe^{3+}$  含量为 44.4%。

(2) GT-NIP 悬浮液对水中 Cr(VI) 具有良好的去除能力。当反应体系中 Cr(VI) 质量浓度为 100 mg/L, GT-NIP 质量浓度为 2.0 g/L 时, 反应 1 h, Cr(VI) 去除率达 96.8%。

(3) GT-NIP 在天然砂柱中具有良好的运移能力, 20 PV 悬浮液在 16 cm 天然砂柱中的平均出流百分比为 68.6%; 4 PV 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液流经该 GT-NIP 砂柱, Cr(VI) 去除率达到 100%, 随着 Cr(VI) 溶液的持续通入, 其去除率不断降低; GT-NIP 砂柱中的铬元素释放速度缓慢, 15 d 内, 出流液中的  $Cr^{6+}$  质量浓度保持在 0.10~0.27 mg/L,  $Cr^{3+}$  质量浓度由 0.42 mg/L 逐渐下降至 0.20 mg/L 后趋于稳定。

#### 参考文献(References):

[1] 李雅, 张增强, 唐次来, 等.  $Fe^0$  去除地下水中六价铬的研究[J]. 中国农业大学学报, 2011, 16(2): 160-164. (LI Y, ZHANG Z Q, TANG C L, et al. Simulation on reduction of hexavalent chromium from groundwater using zero valent iron[J]. Journal of China Agricultural University, 2011, 16(2): 160-164. (in Chinese))

[2] 秦泽敏, 董黎明, 刘平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究[J]. 中国环境科学. 2014, 34(12): 3106-3111. (QIN Z M, DONG L M, LIU P, et al. Removal  $Cr^{6+}$  from water using nanoscale zero-valent iron[J]. China Environmental Science, 2014, 34 (12): 3106-3111. (in Chinese))

[3] GENG B, JIN Z, LI T, et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Feo nanoparticles[J]. Chemosphere, 2009, 75(6): 825-830. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.009.

[4] XING Y, CHEN X, WANG D. Electrically regenerated iron exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater[J]. Water Science and Technology, 2007, 41(4): 1439-1443. DOI: 10.1021/es061499l.

[5] 李政红, 张胜, 张翠云, 等. 土壤铬(VI)污染硫酸盐还原菌修复试验研究[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(6): 63-65. (LI Z H, ZHANG S, ZHANG C Y, et al. Experimental study of sulfate-reducing bacteria remediation for chromium(VI) contaminated soil[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2010, 8(6): 63-65. (in Chinese))

[6] MYTYCH P, CIEŚA P, STASICKA Z. Photoredox processes in the Cr(VI)-Cr(III)-oxalate system and their environmental relevance[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 59(3-4): 161-170. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.015.

[7] HSU C L, WANG S L, TZOU Y M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in the presence of  $NO_3^-$  and  $Cl^-$  electrolytes as influenced by Fe[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(22): 7907-7914. DOI: 10.1021/es0718164.

[8] 李山, 杜梅先. 活性炭表面改性及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2367-2372. (LI S, DU M X. Surface modification of activated carbon and its adsorption for Cr(VI)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(7): 2367-2372. (in Chinese))

[9] 汪婷, 高滢, 王晓英, 等. 纳米四氧化三铁同步去除水中的 Pb(II) 和 Cr(III) 离子[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3476-3482. (WANG T, GAO Y, JIN X Y, et al. Simultaneous removal of Pb(II) and Cr(III) from wastewater by magnetite nanoparticles [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9): 3476-3482. (in Chinese))

[10] 张威, 韩占涛, 许广明. 纳米零价铁用于地下水污染修复时存在的问题与对策[J]. 南水北调与水利科技, 2012, 10(4): 34-38. (ZHANG W, HAN Z T, XU G M. Problems and countermeasures of using nanoscale zero-valent iron in groundwater contamination remedi-

- ation[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2012, 10(4): 34-38. (in Chinese))
- [11] 向林, 黄文章, 李林, 等. 纳米铁、纳米铁·铜对水体中芴的去除[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(24): 314-318. (XIANG L, HUANG W Z, LI L, et al. Nano iron, Nano-Fe-Cu removal of fluorene in water[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(24): 314-318. (in Chinese))
- [12] 崔海炜, 孙继朝, 陈玺, 等. PRB 技术在垃圾渗滤液污染地下水修复中的可行性研究[J]. *南水北调与水利科技*, 2010, 8(6): 66-69. (CUI H W, SUN J C, CHEN X, et al. Feasibility study of mixture PRB technology in situ remediation of groundwater polluted by land fill leachate[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2010, 8(6): 66-69. (in Chinese))
- [13] YAN W L, HERZING A A, KIELY C J, et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118(3/4): 96-104. DOI: 10. 1016/j. conhyd. 2010. 09. 003.
- [14] SINGH R, MISRA V, SINGH R P. Removal of Cr(VI) by nanoscale zerovalent iron (nZVI) from soil contaminated with tannery wastes[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 88: 210214. DOI: 10. 1007/s00128-011-0425-6.
- [15] 冯婧微. 纳米零价铁及铁(氢)氧化物去除水中 Cr(VI) 和 Cu<sup>2+</sup> 的机制研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012. (FENG J W. Mechanisms of chromium and copper removal with nanoscale zero-valent iron and iron oxides/hydroxides[D]. Shenyang, Shenyang Agricultural University, 2012. (in Chinese))
- [16] 潘峰, 尤奇中, 王万峰, 等. 粉末碳负载纳米铁去除水中橙黄 G 的研究[J]. *科学技术与工程*, 2013, 13(24): 7126-7130. (PAN F, YOU Q Z, WANG W F, et al. Study on removal of orange G in aqueous solution using carbon powder supported nanoscale zero-valent iron particles[J]. *Science Technology and Engineering*, 2013, 13(24): 7126-7130. (in Chinese))
- [17] MYSTRIOTI C, XENIDIS A, PAPSSIOPI N. Application of iron nanoparticles synthesized by green tea for the removal of hexavalent chromium in column tests[J]. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2014, 2(4): 28-36. DOI: 10. 4236/gep. 2014. 24005.
- [18] BENNETT P, HE F, ZHAO D, et al. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 116(1). DOI: 10. 1016/j. conhyd. 2010. 05. 006.
- [19] 王棣, 魏文侠, 王琳玲, 等. 纳米铁原位注入技术对六价铬污染地下水的修复[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 521-526 (WANG D, WEI W X, WANG L L, et al. Remediation of chromium (VI) contaminated groundwater by in-situ injection of nanoscale zero valent iron[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*. 2018, 12(2): 521-526. (in Chinese))
- [20] KRAJANGPAN S, JARABEK L, JEPPEPERSON J, et al. Polymer modified iron nanoparticles for environmental remediation. *Polymer Preprints [J]*. *Polym-Prepr*, 2008, 49(2): 921-922.
- [21] HWANG Y H, KIM D G, AHN Y T, et al. Fate of nitrogen species in nitrate reduction by nanoscale zero valent iron and characterization of the reaction kinetics[J]. *Water science and technology*, 2010, 61(3): 705-712. DOI: 10. 2166/wst. 2010. 895.
- [22] MACHADO S, PACHECO J G, NOUWS H P A, et al. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 533: 76-81. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2015. 06. 091.
- [23] TRUSKEWYCZ A, SHUKLA R, BALL A S. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, 4(4): 4409-4417. DOI: 10. 1016/j. jece. 2016. 10. 008.
- [24] FAZLZADEH M, RAHMANI K, ZAREI A, et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 28(1): 122-130. DOI: 10. 1016/j. apt. 2016. 09. 003.
- [25] ZHENGLI XIAO, MIN YUAN, BIN YANG, et al. Plant-mediated synthesis of highly active iron nanoparticles for Cr(VI) removal; Investigation of the leading biomolecules[J]. *Chemosphere*. 2016, 02, 05. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2016. 02. 056.
- [26] LIN J W, WENG X L, DHARMARAJAN R, et al. Characterization and reactivity of iron based nanoparticles synthesized by tea extracts under various atmospheres [J]. *Chemosphere*, 2017, 169. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2017. 11. 092.
- [27] MYSTRIOTI C, XANTHOPOULOU T D, PAPASSIOPI N, et al. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction[J]. *Science of*

- the Total Environment, 2016, 539(45): 105. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2015. 08. 091.
- [28] SOFIJA S P, DEJAN M K, SNEŽANA P M, et al. Tomašević Pilipović, Djurdja V. Kerkez, Srdjan D. Rončević. Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using "green" zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts[J]. Ecological Engineering, 2016, 90. DOI: 10.1016/j. ecoleng. 2016. 01. 083.
- [29] 韩占涛, 马春晓, 吕晓立, 等. 一种用绿茶制备纳米零价铁悬浮液的方法及其应用 [P]: 中国, CN201510262113. 3. 2015-08-26. (HAN ZT, MA C X, LV X L, et al. A method for preparing nanometer zero-valent iron suspension from green tea and its application[P]. China. CN201510262113. 3. 2015-08-26. (in Chinese))
- [30] WANG T, LIN J J, CHEN Z L, et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 83. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2014. 07. 006.
- [31] WANG X Y, WANG A Q, MA J, et al. Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes[J]. Chemosphere, 2017, 166. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2016. 09. 056.
- [32] SHAHWAN T, SIRRIAH S A, NAIRAT M, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172 (1): 258-266. DOI: 10. 1016/j. cej. 2011. 05. 103.
- [33] TRUSKEWYCZ A. , SHUKLA R. , ANDREW S. B. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4 (4). DOI: 10. 1016/j. jece. 2016. 10. 008.
- [34] 张显龙, 张思阳, 冯婧微. 纳米铁的制备及去除废水中的 Cr(VI)[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3167-3168. (ZHANG X L, ZHANG S Y, FENG J W. Preparation of nano-iron for removing Cr(VI) from wastewaters [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 3167-3168. (in Chinese))
- [35] 赵林, 宋文杰, 宋伟男, 等. 壳聚糖-纳米铁去除上覆水和底泥中 Cr(VI)、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(12): 10-16. (ZHAO L, SONG W J, SONG W N, et al. Removing Cr(VI)、Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from overlying water and sediment by nanoscale zero-valent iron entrapped in chitosan beads[J]. Environmental Pollution and Control, 2016, 38(12): 10-16. (in Chinese)) DOI: 10. 15985/j. cnki. 1001-3865. 2016. 12. 003.
- [36] 黄园英, 王倩, 刘斯文, 等. 纳米铁快速去除地下水中多种重金属研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 847-852. (HUANG Y Y, WANG Q, LIU S W, et al. Rapid removal of heavy metals from groundwater using nanoscale zero valent iron(nZVI) particles[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(5): 847-852. (in Chinese)). DOI: 10. 3969/j. issn. 1674-5906. 2014. 05. 018.
- [37] 耿兵, 金朝晖, 邓春生, 等. 动态条件下壳聚糖稳定纳米铁去除水体中 Cr(VI) 的研究[J]. 农业环境科学学报, 2012; 31(3): 593-597. (GENG B, JIN Z H, DENG C S, et al. Removal of hexavalent chromium from water by chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron underflow conditions [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(3): 593-597. (in Chinese))