

# Effect of Groundwater Major Anions on the Reduction of Cr(VI) by Granular Iron

Aiyun FENG<sup>1</sup> Fen CHENG<sup>2</sup> Fei LIU<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, China

<sup>2</sup>Jiaozuo Chemical High Technical school, Henan Jiaozuo, China

<sup>3</sup>School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing, China

Email: fayzcl@hpu.edu.cn

**Abstract:** The effect of major anions in groundwater on the reduction of Cr(VI) by granular iron was investigated in Column experiments containing granular iron and quartz sand. Five column experiments were conducted to treat 20mg/LCr(VI) solution with different anion types, pretreated with deionized water. Results from column experiments suggested that hexavalent chromium reduction by granular iron can be described by pseudo first order kinetics except the column with Cl<sup>-</sup>, and that chloride enhanced and sustained iron reactivity in the course of the experiment, sulfate and nitrate early on increased iron reactivity. The gains in reactivity that early occurred in the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were due to increased surface reactivity. The increase in reactivity that occurred in the presence of Cl<sup>-</sup> were due to the accelerated removal of a passivating film and pitting corrosion of the iron. The findings of this study suggest that the composition of the treated groundwater is likely to strongly affect the ability of granular iron to remove Cr(VI), which should be taken into account in iron permeable reactive barriers design to treat chromate contaminated groundwater.

**Keywords:** major anions; hexavalent chromium; granular iron; effect

## 地下水主要阴离子对颗粒铁除铬影响

冯爱云<sup>1</sup>, 成芬<sup>2</sup>, 刘菲<sup>3</sup>

<sup>1</sup>河南理工大学资源环境学院, 河南焦作, 中国, 454000

<sup>2</sup>河南省焦作市化工高级技工学校, 河南焦作, 中国, 454002

<sup>3</sup>中国地质大学水资源与环境学院, 北京, 中国, 100083

Email: fayzcl@hpu.edu.cn

**摘要:** 通过柱试验研究地下水主要阴离子对颗粒铁除铬影响。去离子水处理后, 五个试验柱输入含不同阴离子的 20mg/LCr(VI) 溶液。柱试验表明, 含 Cl<sup>-</sup> 的柱除外, 颗粒铁对 Cr(VI) 的去除符合准一级动力学。Cl<sup>-</sup> 在整个试验期间增强和保持颗粒铁对铬的反应活性, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 试验初期增强颗粒铁对铬的反应活性。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在试验初期对铁反应性的增加在于铁界面反应活性的增加。Cl<sup>-</sup> 对颗粒铁反应活性的增强在于其促进钝化氧化膜的去除和加速铁的点状腐蚀。研究表明, 地下水的组分可能极大影响颗粒铁对六价铬的去除能力, 设计铬污染地下水的渗透反应格栅时要考虑这种影响。

**关键词:** 主要阴离子; Cr(VI); 颗粒铁; 影响

目前铁渗透反应格栅 (Granular iron permeable reactive barriers, 简称 GIPRB) 广泛用于污染地下水有机氯化溶剂、含氧阴离子 (硝酸盐, 铬酸盐) 及放射性核素的原位处理。铁渗透格栅长期运行性能局限于格栅介质颗粒铁渗透性的减小和界面活性损失<sup>[1]</sup>, 而后者可能是 GIPRB 寿命

的决定性因素<sup>[2]</sup>。颗粒铁修复铬污染地下水的研究主要涉及颗粒铁除铬机制、动力学研究以及硬度和碱度对铬去除的影响<sup>[3-7]</sup>, 关于地下水主要阴离子组分对铁除铬影响研究很少, 而这些组分对一些污染物的铁去除有影响<sup>[8-15]</sup>。本文通过柱试验研究地下水主要阴离子组分 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>) 对颗粒铁除 Cr(VI) 的影响, 对铬污染地下水修复研究具有重要意义。

### 1. 材料与方

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40572146);

河南省教育厅自然科学研究计划项目 (2010A610001)

### 1.1 实验材料和试剂

颗粒铁为来自于北京科技大学机械加工厂的废铁屑，加工并过筛，颗粒直径为20-40目，比表面积为4.19m<sup>2</sup>/g，其成分见表1。颗粒铁的比表面积采用《金属粉末比表面积的测定---氮吸附法》测定，颗粒铁的成分按钢铁成分分析方法进行分析。石英砂为粒径20-40目的商用石英砂，用去离子水清洗并在550℃下烘2小时以除去残余有机物。用重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(优级纯)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)(分析纯)、氯化钠(NaCl)(分析纯)、硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(分析纯)和去离子水配置实验溶液。

Table 1 The chemical composition of granular iron

表 1 颗粒铁化学成分分析结果

材料(%)	T <sub>Fe</sub>	Si	Zn	Mn	Cu	Cr	Ni
颗粒铁	93.15	2.61	0.022	0.79	0.042	0.028	0.014

注：数据由北京科技大学冶金与生态学院实验中心提供

### 1.2 柱试验方法

采用内径为 3.4cm、柱长 30cm 的五个有机玻璃

柱进行柱试验。柱 I 均匀装填石英砂，柱 II~柱 V 均匀装填质量比为 1:1 的颗粒铁和石英砂混合物。每个柱在柱侧壁离柱下端 2.5cm, 5cm, 10cm, 15cm, 20cm, 27.5cm 处设置六个取样孔，加上入口和出口共设 8 个取样位置。对于柱 II~柱 V，在与取样孔垂直的侧壁方位距柱下端 5cm（相对应的两个位置）处，各设置两个腐蚀电位测量孔，一个孔插入一根铁丝，作为外线路连接器；另一个孔插入饱和甘汞电极作为参比电极，进行腐蚀电位的在线测量<sup>[16]</sup>。

柱参数和运行情况见表 2。首先用重量法测定各柱的有效孔隙体积，然后以 125.3μL/min 的流量通入去离子水，隔一定时间，测量柱 II~柱 V 的腐蚀电位，当腐蚀电位达到准稳态时开始输入铬溶液。由试验柱的孔隙体积、颗粒铁装填量和颗粒铁比表面积计算各柱的铁表面积浓度（见表 2）。输入溶液从下口瓶，由蠕动泵从柱子的下部输入，从柱子的上部流出，流出液收集在废液瓶中。下口瓶，泵和试验柱之间用聚四氟乙烯管连接。每隔一定孔隙体积数（Pore Volume, PV 数），以从上到下的方式从取样孔取 5-10ml 水样，通过 0.45 μm 滤膜过滤后进行有关分析。

Table 2 Parameters and operation history of experimental columns I~V

表 2 柱参数和运行情况

试验柱	铬溶液	装填量 (g)	孔隙体积 (L)/×10 <sup>-3</sup>	铁表面积浓度 (m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> )/×10 <sup>3</sup>	渗透速度 (m/d)	输入溶液的变化
柱 I	20mg/L Cr(VI)	416	90		2.1	去离子水 (60PV) →Cr(VI)(350PV)
柱 II	20mg/L Cr(VI)	513	90	11.94	2.1	去离子水 (60PV) →Cr(VI)(344PV)
柱 III	1000mg/LCl <sup>-</sup> +20mg/LCr(VI)	502	85	12.37	2.1	去离子水 (60PV) →Cl <sup>-</sup> +Cr(VI)(357PV)
柱 IV	1000mg/LSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +20mg/LCr(VI)	502	89	12.37	2.1	去离子水 (60PV) →SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +Cr(VI)(337PV)
柱 V	100mg/LNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +20mg/L Cr(VI)	505	81	13.06	1.8	去离子水 (64PV) →NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +Cr(VI)(381PV)

### 1.3 分析方法

Cr(VI)以二苯碳酰二肼分光光度法测定；柱体出口和入口的 pH 值用 pHs-3C 精密 pH 计测定。

离子色谱法测定 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>：实验中样品量少（5-10ml）及 Cr(VI)含量低，在王少明研究基础上<sup>[17]</sup>，经大量室内实验提出了 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>测定的方法。用移液管移取 5ml 铬溶液于 50ml 的容量瓶，加入 1ml 水合肼(40%)混合均匀，轻轻摇动容量瓶，使之反应充分，用水定容至刻度，静置 20min。取清液，用 0.45μm 滤膜过滤，进样测定。对高浓度，取 2ml 稀释为 10ml，再测定。色谱条件：AS14-4mm 阴离子色谱柱；

AG14-4mm 保护柱；阴离子自动再生抑制器；淋洗液：8.0mMNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.0mMNaHCO<sub>3</sub>；淋洗速度：1.0ml/min；电导检测器；进样量：25μL

## 2 结果和讨论

用流速把取样孔距输入端的距离转换为停留时间，选择与停留时间相对应的 Cr(VI)浓度为评价铁反应性的原始数据。

### 2.1 对照试验

图 1 表示试验期间四个不同的孔隙体积数(PV 数)时，柱 ICr(VI)相对浓度沿柱长的变化。输入溶液 4PV

时, Cr(VI)浓度在出口稍有降低,可能是由于含铬溶液还没有完全置换柱体内的去离子水;随后, Cr(VI)浓度沿柱长基本保持不变,说明柱体中装填的石英砂和柱体的联接部位对 Cr(VI)不存在吸附作用。

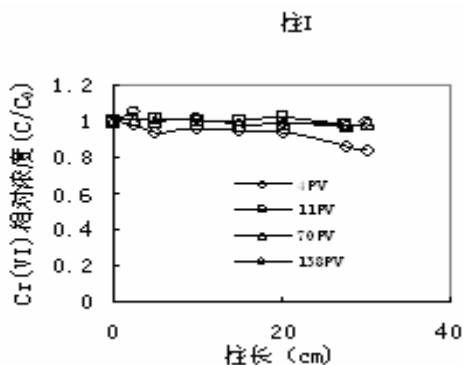


Figure 1 Variation of Cr(VI) relative concentration For column I

图 1 柱 I Cr(VI) 相对浓度沿柱长变化

## 2.2 颗粒铁去除 Cr(VI) 的动力学

实验期间,随输入溶液 PV 数的增加,柱 II~柱 V 中 Cr(VI)浓度沿柱长或(随停留时间)的变化如图 2。1000mg/LCl<sup>-</sup>存在时,颗粒铁(柱 III)对 Cr(VI)的去除很快,没有足够的计算去除速率和反应速率常数(图 2b)。与以前的实验结论一致<sup>[4,5]</sup>,柱 II、柱 IV 和柱 V 中颗粒铁对 Cr(VI)去除符合准一级动力学(图 2a,2c,2d),柱体内颗粒铁的反应性用面积标准化速率常数  $k_{SA}$  (Lmin<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)表示<sup>[18]</sup>,  $k_{SA}$  计算值见表 3。由图 2 和表 3 可知,各柱 Cr(VI)浓度轮廓不断由柱的输入端向输出端推进以及  $k_{SA}$  逐渐减小,说明柱体内颗粒铁对 Cr(VI)的去除能力随试验进行而减小。

柱体输入去离子水,颗粒铁表面的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层通过自动还原而去除<sup>[8]</sup>,所以铁屑表面初始 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对颗粒铁的反应性能没有影响。输入 20mg/LCr(VI)溶液的柱 II,靠近柱体入口端主要发生 Cr(VI)的还原和 Fe<sup>0</sup> 的氧化反应,形成 Fe(III)/Cr(III)的(氧)氢氧化物沉淀,而柱的其余部分主要发生铁的水腐蚀,形成铁的氧化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和氢氧化物(Fe(OH)<sub>2</sub>,Fe(OH)<sub>3</sub>,FeOOH)<sup>[12,19]</sup>。随输入溶液 PV 数增加,高价氧化膜的不断形成和由输入端向输出端的推进,柱体铁的反应性减小。当氧化膜的形成和溶解达到平衡时,柱体颗粒铁表面达到稳态,  $k_{SA}$  逐渐减小到基本不变。

## 2.3 地下水主要组分对颗粒铁去除 Cr(VI) 影响

### 2.3.1 Cl<sup>-</sup> 的影响及分析

由图 2b 可知,相对于柱 II 颗粒铁对 Cr(VI)去除能力随时间减小,1000mg/LCl<sup>-</sup>共存时,柱 III 颗粒铁在整个试验期间对 Cr(VI)一直保持较强的去除能力,所以 1000mg/LCl<sup>-</sup>增强了颗粒铁对 Cr(VI) 的去除能力。

Cl<sup>-</sup>对钝化层的破坏发生在氧化物膜结构和厚度变化处。Cl<sup>-</sup>离子半径小,易渗透过氧化物薄膜中原有的小孔或缺陷,在膜内扩散与铁中心形成强的配合物,使氧化物膜分散,增加渗透性;Cl<sup>-</sup>与溶解氧或 OH<sup>-</sup>竞争吸附在薄膜上,有利于金属离子的水合作用,增加离子进入溶液的可能性。当电化学或化学反应使金属表面的某点暴露于腐蚀性的 Cl<sup>-</sup>时,点状腐蚀就开始<sup>[15]</sup>。点状腐蚀是一种局部腐蚀形式,这种腐蚀不会沿暴露表面快速侧向扩展,而是快速进入金属。金属离子沉淀物总是覆盖点蚀区域,引起点蚀坑内质子的积累。蚀坑内较高的正电荷和外部负电荷之间的电荷不平衡使带负电荷的 Cl<sup>-</sup>扩散进入坑内保持电中性,迁移到阳极区域,金属离子水解产生 HCl,抑制钝化氧化物/氢氧化物膜的形成。HCl 与金属反应产生氯化亚铁和氢气,或氯化铁和水。金属氯化物水解形成 Fe(OH)<sub>2</sub>(不钝化)和 H<sup>+</sup>,使 pH 降低到 3,进一步促进阳极溶解。阳极的加速溶解,又引起更多的 Cl<sup>-</sup>离子迁入,氯化物浓度又增加,氯化物水解又使介质进一步酸化,如此反复循环,形成了一个闭塞电池内的自催化溶解过程。由于盐溶液有很好的传导性,阳极和阴极可分开较远。氧化物将趋向在离金属表面较远处形成,钝化减弱。

### 2.3.2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的影响及分析

由图 2c 及表 3 知,柱 IV 和柱 II 的 Cr(VI)浓度轮廓不断由柱的输入端向柱的输出端推进,但是前者的 Cr(VI)轮廓线推进更慢;对应 PV 数时,柱 IV 的  $k_{SA}$  比柱 II 的  $k_{SA}$  值大(表 3)。100PV 以前,1000mg/LSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>能显著提高颗粒铁对 Cr(VI)的  $k_{SA}$ ;而随输入溶液 PV 数的增加,增强作用减小。

试验期间 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度沿柱长基本不变,同时也不随 PV 数改变,实验室实验获得的电子活性不足以还原 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[10]</sup>,所以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>增大颗粒铁对 Cr(VI)的  $k_{SA}$ 并不来自反应 (4Fe+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+9H<sup>+</sup> → 4Fe<sup>2+</sup>+HS<sup>-</sup>+4H<sub>2</sub>O, Cr<sup>3+</sup>+3HS<sup>-</sup>+3H<sub>2</sub>O → Cr(OH)<sub>3</sub> ↓ +H<sub>2</sub>S ↑)。颗粒铁还原 Cr(VI)的过程是循环的电化学腐蚀过程<sup>[2]</sup>。颗粒铁表面形成了许许多多的微观腐蚀电池。Fe<sup>0</sup> 出露的部位充

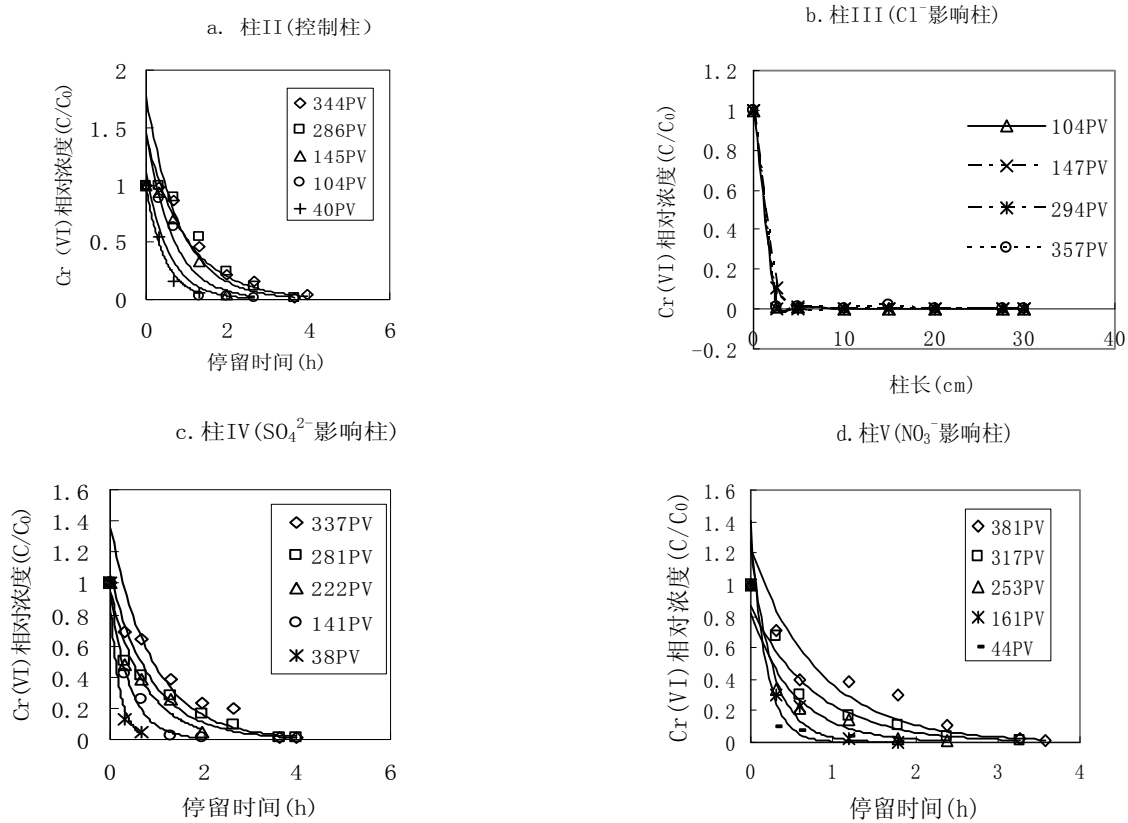


Figure 2 Variation ofCr(VI) relative concentration for column II-V and first-order fitting for column II,IV,V Or along with retain time

图2 柱 II~柱 V 中 Cr(VI) 相对浓度变化和一级拟合曲线

Table 3 Cr(VI) reductive rate constants at different pore volumes for column II, IV And V

表3 一定 PV 数时柱 II, 柱 IV 和柱 V 的面积标准化速率常数  $k_{SA}$

柱号	孔隙体积数(PV 数)	$k_{SA}(L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}) / \times 10^{-3}$	$T_{1/2,N}(h \cdot m^2 \cdot L^{-1}) / \times 10^3$	$R^2$
柱 II	40	0.181	3.816	0.967
	104	0.170	4.061	0.9787
	145	0.147	4.706	0.8753
	286	0.070	9.792	0.9489
	344	0.082	8.424	0.9048
柱 IV	38	0.392	1.76	0.974
	141	0.194	3.57	0.9553
	222	0.110	6.24	0.9282
	281	0.093	7.37	0.9533
	337	0.089	7.71	0.9105
柱 V	44	0.510	1.358	0.8241
	161	0.440	1.572	0.9691
	253	0.143	4.846	0.9693
	317	0.098	7.017	0.9817
	381	0.092	7.494	0.9208

当阳极而被消耗，在正电荷阳极区域及其附近区域形成类似于双电层模型结构。阳极表面/表面附近区域类似于Stern层，许多的阴离子（包括 $\text{CrO}_4^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ）静电吸引到阳极表面和释放的 $\text{Fe}^{2+}$ 上。试验初期(100PV前)，溶液电位较低，溶液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 可以与铁界面 $\text{Fe}^{2+}$ 形成 $\text{FeSO}_4$ ，且远离铁界面稳定存在。 $\text{SO}_4^{2-}$ 通过破坏铁界面保护层而增加铁腐蚀，提供更多活性位或更大的反应界面<sup>[12, 13]</sup>，从而增大铁对Cr(VI)的 $k_{\text{SA}}$ 。随实验的进行，柱体溶液 $E_{\text{h}}$ 和pH的升高，以及颗粒铁表面的不断钝化， $\text{SO}_4^{2-}$ 形成配合物的能力减弱，所以试验后期 $\text{SO}_4^{2-}$ 对颗粒铁的活性增强减弱。

### 2.3.3 $\text{NO}_3^-$ 的影响及分析

由图2d及表3可知，100mg/L $\text{NO}_3^-$ 存在时，输入溶液202PV以前，硝酸根能明显增大颗粒铁对Cr(VI)的去除速率；随输入溶液PV数的增加，这种增大作用逐渐减小。

部分研究显示 $\text{NO}_3^-$ 能抑制钝化物的去除并维持高价氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{FeOOH}$ )在铁界面稳定存在，从而减弱颗粒铁对TCE的降解<sup>[8]</sup>；随 $\text{NO}_3^-$ 浓度增加，其抑制作用更强<sup>[9]</sup>。与一些研究结论一致<sup>[10, 11]</sup>，100mg/L $\text{NO}_3^-$ 增大了颗粒铁对Cr(VI)的去除速率 $k_{\text{SA}}$ (202PV前)；硝酸根被 $\text{Fe}^0$ 直接还原或被铁腐蚀产物， $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{H}_2$ ，间接还原<sup>[19]</sup>，形成了 $\text{NH}_4^+$ (78PV前，以后不发生变化)， $\text{NO}_2^-$ 的含量低于检测限。 $\text{NO}_3^-$ 和Cr(VI)同时还原，阳极腐蚀产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 能穿透硝酸根还原形成的Fe(III)氧化物( $\text{FeOOH}$ )，所以硝酸根不引起阳极的钝化<sup>[20]</sup>， $\text{NO}_3^-$ 通过 $4\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 10\text{OH}^-$ 增强对铁的腐蚀<sup>[10]</sup>，以及颗粒铁表面 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 转换为高价铁氧化物时释放出的酸的作用<sup>[9]</sup>，加速铁对Cr(VI)的去除速率。

## 3. 结论

(1) 柱试验表明， $\text{Cl}^-$ 极大提高颗粒铁对Cr(VI)的去除速率 $k_{\text{SA}}$ ；硫酸根和硝酸根在试验一定时期增大颗粒铁对Cr(VI)的 $k_{\text{SA}}$ ，随后增强作用逐渐减弱。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 没有变化， $\text{NO}_3^-$ 还原生成 $\text{NH}_4^+$ (78PV以前)。

(2)  $\text{Cl}^-$ 在铁表面形成可溶性配合物加速氧化膜溶解以及铁表面的点状腐蚀而使铁一直保持较强的还原能力；输入溶液100PV前， $\text{SO}_4^{2-}$ 通过与铁和铁氧化物形成 $\text{FeSO}_4$ 而增加铁腐蚀，从而在实验初期增大铁对Cr(VI)的 $k_{\text{SA}}$ ； $\text{NO}_3^-$ 的增强作用可能在于其存在不会引起铁腐蚀阳极钝化以及水腐蚀产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 转换为高价铁氧化物时释放出的酸的作用。

## References (参考文献)

- [1] Phillips, D.H., Gu, B., Watson, D.B., et al. Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: mineralogical characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 4169-4176.
- [2] Vikesland, P.J., Klausen, J., Zimmermann, H., et al. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Changes in solute transport properties over time [J]. *Contam. Hydrol.*, 2003, 64, 3-33.
- [3] Robert M. Powell, Robert W. Puls, et al. Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, P1913-1922.
- [4] Michael J. Alowitz and Michelle M. Scherer. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, P299-306.
- [5] Sherman M. Ponder, John G. Darab, et al. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, P2564-2569
- [6] Andrew Karvonen. Cation Effects on Chromium Removal in Permeable Reactive Walls. *ASCE J. Environ. Eng.*, 2004, 863-866
- [7] Irene M. C. Lo, Chester S. C. Lam, Keith C. K. Lai. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal [J]. *Water Res.*, 2006, 40, 595-605
- [8] K. Ritter, M. S. Odziemkowski, et al. An insitu study of the effect of nitrate on the Reduction of trichloroethylene by granular iron [J]. *Journal of Contam. Hydrol.*, 2002, 65, P121-136
- [9] LU Qiong, GUI Lai, Gillham R. W. Effects of nitrate on trichloroethylene degradation (TCE) by granular iron [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12 (Suppl), P176-183
- [10] Liyuan Liang, Gerilyn R. Moline, Wiwat Kamolpornwitt, et al. Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation [J]. *Contaminant Hydrology*, 2005, 78, P291-312
- [11] Hongwen Sun, Lei Wang, Ruihua Zhang, et al. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron [J]. *Hazardous Materials*, 2006, B129, P 297-303
- [12] J.F. Devlin and K.O. Allin. Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, P1868-1874
- [13] Li Xie, Chii Shang. The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction [J]. *Chemosphere*, 2006, 07: 048.
- [14] Klausen, J.; Ranke, J.; Schwarzenbach, R. P. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zerovalent iron [J]. *Chemosphere* 2001, 44, P511-517.
- [15] Jong Sung Kim, Patrick J. Shea, Jae E. Yang et al. Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 47, P634-641
- [16] LIU Daoxin. *Material Corrosion and Protection* [M]. Northwestern Polytechnical University Press, 2006  
刘道新. 材料的腐蚀和防护. 西北工业大学出版社, 2006.
- [17] WANG ShaoMing. Determination of the Micro F<sup>-</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  in Chromium Trioxide by Ion Chromatography [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2002, 11(1), P18-20  
王少明. 离子色谱法测定铬酸酐中的微量 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  [J]. *化学分析计量*, 2002, 11(1), P18-20
- [18] Timothy L. Johnson, Michelle M. Scherer, et al. Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, P2634-2640
- [19] Paul Westerhoff, Jennifer James. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns [J]. *Water Res.*, 2003, 37, P1818-1830
- [20] Dhanan Jay Mishra and James Farrell. Understanding nitrate reactions with zerovalent iron using tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39