

# 海绵铁去除脱硝废水中硝酸盐的试验研究

刘 栋,李永光\*,刘佳豪,陈凌冲,马昕霞  
(上海电力大学能源与机械工程学院,上海 200090)

**摘要:**为去除臭氧氧化脱硝废水中高浓度硝酸盐,通过固定床试验探究了流量、铁碳比、温度、反应柱倾斜角度以及沸石填充量对脱硝废水的处理效果。结果表明,较低的出水流量有利于硝酸盐的去除;铁碳混合颗粒通过形成原电池能有效提高硝酸盐去除率,最佳铁碳比为2:1;温度和沸石量的变化都不会显著影响硝酸盐去除效果;反应柱垂直放置有利于提高去除率。

**关键词:**脱硝废水;硝酸盐;海绵铁;铁碳微电解

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0145-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.029

## Experimental study on removal of nitrates from denitration wastewater by sponge iron

LIU Dong, LI Yong-guang\*, LIU Jia-hao, CHEN Ling-chong, MA Xin-xia

(College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:**In order to remove high concentration of nitrates in wastewater from ozone oxidation denitrification, the removal efficiency of flow, iron-carbon ratio, temperature, column inclination angle and zeolite filling amount on the treatment effect of denitration wastewater are studied through fixed bed experiments. It is shown that lower effluent flow is beneficial to the removal of nitrates. The mixing of iron and activated carbon particles can form galvanic cell to improve effectively the removal rate of nitrates, for which the optimal volume ratio of iron to carbon is 2:1. Changes in temperature and zeolite filling amount will not significantly affect the removal of nitrates. The vertical placement of reaction column is beneficial to improve the removal rate.

**Key words:**denitration wastewater; nitrates; sponge iron; iron-carbon micro-electrolysis

臭氧氧化结合湿法喷淋工艺主要是通过 $O_3$ 将难溶于水的NO氧化为高价态的氮氧化物,然后进入吸收塔被碱液吸收<sup>[1]</sup>。由于其具有设施简单、占地面积小、脱硝效率高等优点,成为烟气脱硝领域的研究热点<sup>[2]</sup>。但是,烟气中的氮氧化物经处理后被转化为 $NO_3^-$ ,当吸收液中 $NO_3^-$ 浓度累积到一定程度,会形成高浓度的硝酸盐废水。若直接排放会破坏水体环境,造成二次污染。目前,硝酸盐废水的处理方法有反渗透<sup>[3-4]</sup>、离子交换<sup>[5-6]</sup>和生物法<sup>[7-8]</sup>等,但其主要针对低浓度硝酸盐废水,并且存在投资运行成本高、操作复杂等问题,一定程度上限制了其工程应用。

零价铁因其价格低廉、还原性能优异等特点备受人们关注。一般的零价铁材料比面积小、易板结,严重影响硝酸盐去除效果<sup>[9]</sup>。海绵铁是以赤铁矿为原料,经高温下一氧化碳还原而制得的金属铁,疏松多孔的内部结构使其提供的比表面积是一般零价铁的5~10倍,可使水中的硝酸根离子与零价铁之

间接触更充分,氧化还原反应更彻底。李婷等<sup>[10]</sup>用海绵铁去除微污染源中的硝酸盐,在pH为2时,硝酸盐氮的去除率最高为92.1%。活性炭是一种具有高比表面积的多孔材料,研究表明,活性炭与零价铁混合可去除水中的无机和有机污染物<sup>[11]</sup>。柯钰等<sup>[12]</sup>发现,通过形成铁碳微电解,能有效提高模拟废水中硝酸盐去除率。

笔者通过动态试验探究流量、铁碳比、温度、反应柱倾斜角度以及沸石填充量对实际水样中硝酸盐的去除效果。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料与装置

试验水样为烟气脱硝过程中产生的高浓度硝酸盐废水,杭州富丽达热电有限公司生产,其 $NO_3^-$ 质量浓度为1600 mg/L, pH为6.0~6.3;海绵铁,河南景盈水处理材料有限公司生产,其理化性质如表1所示;柱状活性炭、沸石与石英砂,巩义市汇智供水

收稿日期:2020-09-01;修回日期:2021-06-02

基金项目:上海市科委地方能力建设项目(12250501000);上海市教委助推计划(12ZT11)

作者简介:刘栋(1996-),男,硕士研究生,研究方向为脱硝废水处理技术,laud223@163.com;李永光(1957-),男,博士,教授,研究方向为脱硝废水处理,通讯联系人,liyongguang@shiep.edu.cn。

材料有限公司生产,其中活性炭粒径为 3 mm,长度为 4~10 mm,沸石粒径为 2~4 mm,石英砂粒径为 4~8 mm。试验所用试剂均为分析纯。

表 1 海绵铁主要技术指标

名称	指标
外观	灰黑色,不规则状
含铁质量分数/%	85
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\geq 80$
堆积密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2.2
抗压强度/( $\text{N} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	$\geq 3500$
粒径/mm	2~4
$w(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$\leq 5.5$
$w(\text{P})/\%$	$\leq 0.06$
$w(\text{S})/\%$	$\leq 0.013$
As、SN、Sb、Bi、Pb、Cu(每个质量分数)/%	$\leq 0.002$

试验装置采用直径 30 mm、高 800 mm、壁厚 5 mm 的有机玻璃柱。为方便填料和清洗,反应柱设计为可拆卸结构,主要分为两部分:上半部分为高 400 mm 的沸石吸附段;下半部分为高 320 mm 的铁碳微电解段。反应柱两端装填有 20 mm 厚的石英砂。为防止水流冲散填料,反应柱内设置有多孔承托板(孔径 2 mm)。在出水口填充海绵,防止水流携带物料阻塞管道。反应柱进水口设置有 T 型热电偶,用于测量进水温度。反应柱周围有保温层,用于减少热量损失。具体试验装置如图 1 所示。

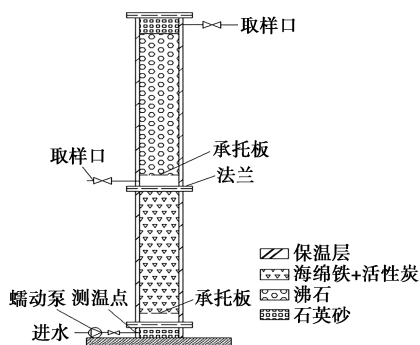


图 1 试验装置图

## 1.2 试验方法

进水自下而上通过反应柱,通过蠕动泵控制流速。从出水口取样,检测其  $\text{NO}_3^-$  质量浓度。在其他条件保持不变的情况下,通过连续流方式考察出水流量、铁碳比、温度、反应柱倾斜角度以及沸石填充量对硝酸盐去除效果的影响。

## 1.3 分析方法

硝酸根质量浓度由离子色谱仪测定,硝酸盐去

除率的计算式为:

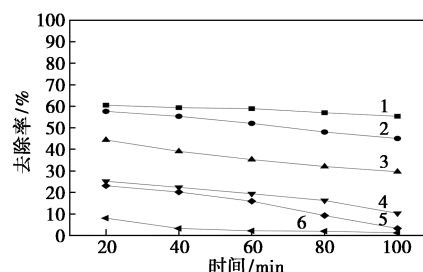
$$R = [(c_{\text{进水}} - c_{\text{出水}}) / c_{\text{进水}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中:R 为去除率; $c_{\text{进水}}$ 、 $c_{\text{出水}}$  分别为进水和出水中硝酸根离子质量浓度,mg/L。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 流量对硝酸盐去除效率的影响

装置内径保持不变,当液体流量发生变化,流速随之改变,废水在反应柱中的停留时间有所差异, $\text{NO}_3^-$  与铁-碳颗粒之间接触时间也会不同。通过控制 6 种不同出水流量探究其对硝酸盐去除率的影响,结果如图 2 所示。



1—2 mL/min; 2—5 mL/min; 3—10 mL/min; 4—20 mL/min;  
5—40 mL/min; 6—80 mL/min

图 2 不同出水流量下硝酸盐去除效果

由图 2 可知,流量越小,硝酸盐去除效果越好,增大流量会降低硝酸盐去除率。随着反应的进行,硝酸盐去除率在不断下降,这是因为海绵铁在反应中被不断消耗所致。反应 20 min 后,出水流量为 2 mL/min 时,硝酸盐去除率为 60.5%;当流量增加到 80 mL/min 时,硝酸盐去除率下降至 8%。这是因为流量越大,流速就越快,反应柱中铁碳混合填料与硝酸根离子之间的接触时间越短,反应不充分。从图 2 中还可以看出,流量为 2 mL/min 时,反应时间从 20 min 提高至 100 min,去除率几乎保持不变,这是因为出水流量越小,反应物之间接触越充分,反应更加彻底,硝酸根离子能更好地通过氧化还原反应去除。

在实际应用中,当铁-碳填充量一定时,提高流量会增大单位时间内的废水处理量,同时,出水流量越大,意味着铁碳混合颗粒在单位时间内需要反应的硝酸盐就越多,从而导致铁碳颗粒的消耗越大,去除率也越低。而降低流量会减小水力负荷,硝酸盐的去除效果相应也会越好。意味着处理相同体积的废水需要更大的反应容器和更多填充物料,这会增加建设和运行成本,降低整体经济性。综合考虑,在该试验条件下,出水流量处于 2~5 mL/min 范围内

时,可以获得较高的硝酸盐去除率,同时保持一定的经济效益。

## 2.2 铁碳比对硝酸盐去除率的影响

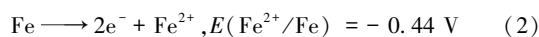
对于海绵铁-活性炭混合填料系统,去除废水中硝酸盐的途径有2种:一是物理吸附,即活性炭通过本身吸附作用去除废水中的硝酸盐氮<sup>[13]</sup>;二是电化学反应,通过海绵铁与活性炭形成原电池,增加反应活性位点,促进氧化还原反应<sup>[14]</sup>。混合填料中铁碳比不同,2种途径发挥作用的大小有所差异。因此,在反应柱的下半段装填不同体积比的海绵铁-活性炭颗粒,探究铁碳比对硝酸盐去除率的影响,结果如表2所示。

表2 不同铁碳比下硝酸盐去除率

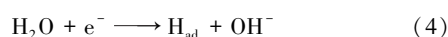
铁碳比	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1
去除率/%	46.5	54.27	50.18	60.5	61.3

由表2可以看出,铁碳比对硝酸盐的去除率影响较大。当铁碳比从1:1增加到3:1时,硝酸盐的去除率从50.18%提高至61.3%,说明增加海绵铁,有利于提高硝酸盐的去除效率。硝酸盐与零价铁之间的氧化还原反应为非均相反应,反应速率较慢。然而,在海绵铁中掺混活性炭,通过电位差形成微电池系统,在其作用空间构成一个电场,增强电子从海绵铁到活性炭的转移,从而提高化学反应速率。在偏中性电解液中,电位低的海绵铁失去电子充当阳极,电位高的活性炭作为电子导体成为阴极,活性炭表面吸附的 $H^+$ 和 $H_2O$ 接受电子,转化为具有强还原性的吸附态氢原子,然后迅速将阴极附近的 $NO_3^-$ 还原成 $NH_4^+$ <sup>[15-16]</sup>。其反应过程如下:

阳极:



阴极:

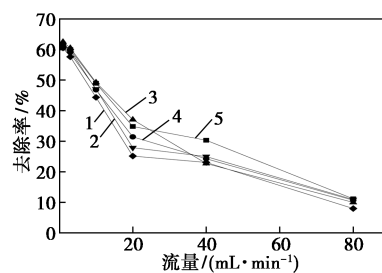


铁碳微电解能够促进海绵铁的腐蚀,同时释放大量 $Fe^{2+}$ ,而亚铁离子也可以通过吸附作用提高硝酸盐去除率<sup>[17]</sup>。从表2中还可以看出,铁碳比1:2比1:1的去除率高4.09%,这是由于活性炭本身对硝酸盐氮具有物理吸附作用,随着活性炭比例的增高,吸附活性位点增加,去除率升高。但是,当铁碳比从1:2减小到1:3时,去除率反而下降。此时混合填料中活性炭占比过多,活性炭有限的物理吸附作用占据主导,而不是电化学反应,故而去除效果较

差。由于在铁碳比为2:1和3:1时,去除率分别为60.3%和61.5%,两者相差不大,从经济角度考虑,取铁碳比为2:1更能节省成本。

## 2.3 温度变化对硝酸盐去除效率的影响

保持铁碳比为2:1,其他初始条件保持不变,考察温度对不同流量条件下硝酸盐去除率的影响,结果如图3所示。



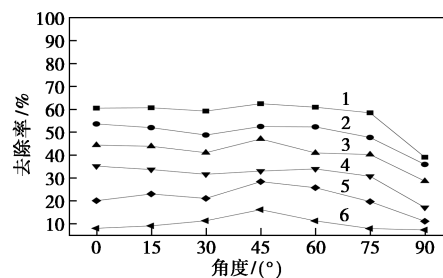
1—30℃;2—40℃;3—50℃;4—60℃;5—70℃

图3 不同温度下硝酸盐去除率变化情况

从图3可以看出,当出水流量为2 mL/min时,温度从30℃升高到70℃,去除率从25.16%增加到37.06%。这是因为随着温度的升高,分子的平均动能增大,分子运动更剧烈,即在一定时间内反应进行的更快,从而提高铁-碳颗粒与 $NO_3^-$ 之间的化学反应速率,缩短反应时间。但是,当出水流量为2 mL/min和5 mL/min时,温度从30℃升高到70℃,去除率分别只增加了1.27%和2.38%,由此可见,升高温度只会提高反应速率,使反应更快达到稳定,但不会显著提高硝酸盐去除率。

## 2.4 反应柱倾斜角度对硝酸盐去除效率的影响

由于温度变化对硝酸盐去除效果影响不大。因此,为了研究方便,选定进水温度为30℃,并保持铁碳比为2:1,考察反应柱在不同倾斜角度条件下,铁碳微电池对硝酸盐去除效率的影响,结果如图4所示。



1—2 mL/min;2—5 mL/min;3—10 mL/min;4—20 mL/min;  
5—40 mL/min;6—80 mL/min

图4 倾斜角度对硝酸盐去除率的影响

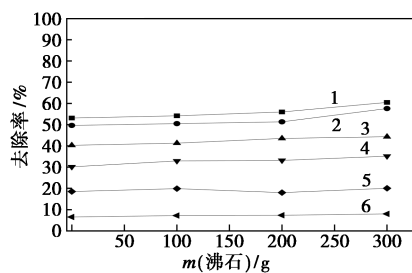
由图4可知,随着倾斜角度从0增加至30°,去

除率呈现逐渐下降的趋势。当倾斜角度为  $45^\circ$  时, 去除率有所升高。原因是随着倾斜角度的增加, 流体速度的径向分布不均匀, 流体在充满铁碳微电解段之前就进入沸石吸附段。铁碳微电解去除硝酸盐的反应存在化学平衡, 铁-碳微电解主要的还原产物为  $\text{NH}_4^+$ , 而沸石能吸附  $\text{NH}_4^+$ , 降低了溶液中  $\text{NH}_4^+$  含量, 使得反应向着生成  $\text{NH}_4^+$  的方向进行, 从而消耗  $\text{NO}_3^-$ , 使硝酸盐去除率增高<sup>[18-20]</sup>。

同时, 倾斜角度从  $45^\circ$  增加至  $90^\circ$ , 去除率逐渐下降, 分别降低了 20.97%、16.54%、15.41%、11.92%、9.65%、8.83%, 而且流量越小, 去除效率降低幅度越大。当倾斜角度为  $90^\circ$ , 即反应柱水平放置时, 硝酸盐去除率最低。这是由于在重力作用下, 流体速度由反应柱轴心到靠近内壁, 流体沿壁面通过铁碳微电解段后, 迅速进入沸石吸附段。该情况下, 硝酸根离子与铁-碳颗粒接触时间缩短, 氧化还原作用减弱, 而天然沸石对硝酸盐吸附能力较弱, 故而硝酸盐去除率降低。

### 2.5 沸石填充量对硝酸盐去除率的影响

在铁碳比为 2:1、温度为  $30^\circ\text{C}$ 、反应柱垂直放置条件下, 分别将不同质量的沸石填充到反应柱上半段, 探究沸石填充质量在不同流量条件下对硝酸盐去除效果的影响, 结果如图 5 所示。



1—2 mL/min; 2—5 mL/min; 3—10 mL/min; 4—20 mL/min;  
5—40 mL/min; 6—80 mL/min

图 5 沸石添加质量与硝酸盐去除率的关系

由图 5 可以看出, 流速较大时, 随着沸石质量增加, 硝酸盐的去除率几乎保持不变, 说明沸石填充质量不会影响反应对硝酸盐的去除效果。这是因为天然沸石是一种多孔结构的水合硅铝酸盐矿物, 硅铝结构本身带负电荷, 对水中硝酸根离子吸附效率低。但是, 当流量分别为 2 mL/min 和 5 mL/min, 沸石添加质量从 0 增加到 300 g 时, 去除率分别增加了 6.37% 和 7.94%, 这是由于流量较小, 废液在反应柱内停留时间较长, 沸石吸附了还原产物氨氮, 促进化学反应的进行, 消耗  $\text{NO}_3^-$ , 提高了硝酸盐去除率。

## 3 结论

(1) 反应柱内流量越小,  $\text{NO}_3^-$  与铁碳颗粒的平均反应时间越长, 硝酸盐去除率越高, 当流量为 2 mL/min 时, 去除率在反应期间维持在 60% 左右, 流量增大去除率随之减小。

(2) 活性炭与海绵铁混合填料通过电位差形成原电池, 促进电子转移, 能有效提高硝酸盐去除率, 试验中最佳铁碳比为 2:1。

(3) 升高温度可以提高化学反应速率, 缩短反应时间, 但不会显著提高硝酸盐去除率。

(4) 相比于水平放置, 反应柱垂直放置对废水中硝酸盐的去除效果更好。

(5) 沸石的主要作用是吸附产生的氨氮, 在较低流量条件下, 可以提高铁碳微电解去除硝酸盐的效率。

## 参考文献

- [1] 张金龙, 辛志玲, 张大全. 湿法烟气脱硝技术研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(2): 151-156.
- [2] 杨加强, 梅毅, 王驰, 龙光花, 等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 695-704.
- [3] 孙建堂. 煤制乙二醇技术高盐废水处理方案选择[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 164-167.
- [4] Wu J L, Yin Y N, Wang J L. Hydrogen-based membrane biofilm reactors for nitrate removal from water and wastewater [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(1): 1-15.
- [5] Kalaruban M, Loganathan P, Shim W G, et al. Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21 K XLT ion exchange resin; Batch and fluidised-bed adsorption studies [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 158: 62-70.
- [6] Alikhani M, Moghbeli M R. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions; Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 93-104.
- [7] 王丽艳, 万东锦, 唐玉兰, 等. 生物法脱除水中硝酸盐的研究现状及展望[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S1): 175-180.
- [8] W J L, Chu L B. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process [J]. Biotechnology Advances, 2016, 34(6): 1103-1102.
- [9] Liu Y, Wang J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 671: 388-403.
- [10] 李婷, 朱易春, 康旭, 等. 海绵铁还原微污染源水中硝酸盐氮的影响因素研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(11): 85-89.
- [11] Shang J G, Zong M Z, Yu Y, et al. Removal of chromium(VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197: 331-337.

(下转第 154 页)

- quinoline and indole with the coupling of sodium citrate and polyurethane[J]. *Environmental Technology*, 2020, (1): 1-35.
- [11] Sharma V K. Potassium ferrate (VI): An environmentally friendly oxidant[J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 6: 143-156.
- [12] Yang B, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents[J]. *Water Res*, 2012, 46(7): 2194-2204.
- [13] Lima M J, Silva C G, Silva A M T, *et al.* Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310: 342-351.
- [14] Barisci S, Ulu F, Sillanpaa M. Evaluation of flurbiprofen removal from aqueous solution by electrosynthesized ferrate (VI) ion and electrocoagulation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1218-1225.
- [15] Han Q, Wang H J, Dong W Y, *et al.* Degradation of bisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 34-40.
- [16] Liu Y L, Wang L, Huang Z S, *et al.* Oxidation of odor compound indole in aqueous solution with ferrate (VI): Kinetics, pathway, and the variation of assimilable organic carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 31-38.
- [17] Luo Z, Li X, Zhai J. Kinetic investigations of quinoline oxidation by ferrate(VI) [J]. *Environmental Technology*, 2015, 37(9-12): 1-19.
- [18] Chen Y Q, Xiong Y, Wang Z P, *et al.* UV/ferrate(VI) oxidation of profenofos: Efficiency and mechanism [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 55(2): 506-513.
- [19] Wu S H, Li H R, Li X. *et al.* Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 533-541.
- [20] Kumar A P, Ashutosh S, Hanhong B. Microbial degradation of Indole and its derivatives [J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 1-13.
- [21] 杨滨, 应光国, 赵建亮. 高铁酸钾氧化降解三氯生的动力学模拟及反应机制研究[J]. *环境科学*, 2011, (9): 2543-2548.
- [22] Sharma V K. Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of organic compounds; Kinetics and mechanism [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(2): 495-510.
- [23] Sharma V K, Zboril R, Varma R S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies [J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(2): 182-191.
- [24] 曲久辉, 林谔, 王立立. 高铁酸盐的溶液稳定性及其在水质净化中的应用[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(6): 106-109.
- [25] Lee Y, Kissner R, Gunten U V. Reaction of ferrate(VI) with ABTS and self-decay of ferrate(VI): Kinetics and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 5154-5162.
- [26] 李通, 刘国光, 刘海津, 等. 高铁酸盐氧化降解环丙沙星的实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 123-128.
- [27] Sun Y, Sun M, Cheng W, *et al.* The examination of water potentials by simulating viscosity [J]. *Computational Materials Science*, 2007, 38(4): 737-740.
- [28] Anquandah G, Sharma V, Knight D, *et al.* Gardinali, P. Oxidation of trimethoprim by ferrate (VI): Kinetics, products, and antibacterial activity [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10575-10581.
- [29] Casbeer E, Sharma V, Zajickova Z, *et al.* Kinetics and mechanism of oxidation of tryptophan by ferrate (VI) [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4572-4580.
- [30] Lee Y, Kissner R, von Gunten, U. Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): Kinetics and mechanisms [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5154-5162.
- [31] Jiang Y, Goodwill J, Tobiason J, *et al.* Effect of different solutes, natural organic matter, and particulate Fe(III) on ferrate(VI) decomposition in aqueous solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 2841-2848.
- [32] Jiang Y, Goodwill J, Tobiason J, *et al.* Bromide oxidation by ferrate (VI): The formation of active bromine and bromate [J]. *Water Res*, 2016, 96: 188-197.
- [33] Guo H, Gao N, Chu W, *et al.* Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Kinetics, parameters, and products [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 3202-3213.
- [34] Tian F, Ma S, Xu B, *et al.* Photochemical degradation of iodate by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Kinetics, parameters and enhanced formation of iodotrihalomethanes during chloramination [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 292-300. ■

(上接第 148 页)

- [12] 柯钰, 朱易春, 连军锋. 铁碳微电解去除水中硝酸盐影响因素的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 79-82.
- [13] Afkhami A, Madrakian T, Karimi Z, *et al.* The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 427-431.
- [14] Zhou H M, Lv P, Shen Y Y, *et al.* Identification of degradation products of ionic liquids in an ultrasound assisted zero-valent iron activated carbon micro-electrolysis system and their degradation mechanism [J]. *Water Research*, 2013, 47(10): 3514-3522.
- [15] 赵爽, 王永庆, 杨永愿, 等. 上流式 Fe<sup>0</sup>-沸石固定床去除水中的硝酸盐氮 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 65-71.
- [16] Luo J H, Song G Y, Liu J Y, *et al.* Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 435: 21-25.
- [17] Lee J Y, Sun Y Y, Choi S I, *et al.* Removal of mixed contaminants by Fe<sup>0</sup>-based biobarrier in flow-through columns using recycled waste materials [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2009, 11(3): 214-221.
- [18] 冯艳平, 李俊国, 毕娜, 等. 球形海绵铁还原去除水中硝酸盐的静态研究 [J]. *环境科学与技术*, 2008, (6): 14-18.
- [19] 杨家萍. 海绵铁对污水中氮形态转化的影响研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- [20] 朱易春, 李婷, 王佳琪, 等. 海绵铁及其组合材料 PRB 去除地下水中的 NO<sub>3</sub>-N 的效果分析 [J]. *现代化工*, 2017, 37(4): 100-104. ■