

# 海绵铁及其组合材料 PRB 去除地下水中 $\text{NO}_3^-$ -N 的效果分析

朱易春\*, 李婷, 王佳琪, 连军锋, 刘祖文

(江西理工大学建筑与测绘工程学院, 江西赣州 341000)

**摘要:**以海绵铁为可渗透性反应墙的介质,通过4组动态试验分析了海绵铁单层介质(1<sup>#</sup>)、海绵铁+活性炭单层介质(2<sup>#</sup>)、海绵铁+活性炭+沸石单层介质(3<sup>#</sup>)、海绵铁+活性炭与沸石双层介质(4<sup>#</sup>)对模拟地下水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果。结果表明:在运行的8 d期间,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>反应柱对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率最高可分别达到91.1%、94.4%、87.9%、91.0%,且  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度均能达标;4<sup>#</sup>反应柱的出水中氨氮、 $\text{NO}_2^-$ -N 和总氮相较于其他反应柱均为最低,并且其  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度都在0.02 mg/L以下;电镜扫描和X射线衍射的分析表明,反应前后海绵铁表面形态和化学物质变化较大,反应后海绵铁表面产生了许多氧化物和氢氧化物,微孔隙被严重堵塞,阻碍了海绵铁与  $\text{NO}_3^-$ -N 的进一步反应。

**关键词:**海绵铁;渗透性反应墙;  $\text{NO}_3^-$ -N;活性炭;地下水

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0100-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.024

## Analysis on the effect of sponge iron and its composites PRB on $\text{NO}_3^-$ -N removal from groundwater

ZHU Yi-chun\*, LI Ting, WANG Jia-qi, LIAN Jun-feng, LIU Zu-wen

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Using sponge iron as permeable reactive barrier medium, the removal effect of nitrate nitrogen from the simulated groundwater is studied by four groups of dynamic test, including sponge iron monolayer medium (1<sup>#</sup>), sponge iron + activated carbon monolayer medium (2<sup>#</sup>), sponge iron + activated carbon and zeolite monolayer medium (3<sup>#</sup>), sponge iron + activated carbon and zeolite double-deck medium (4<sup>#</sup>). The results indicate that during 8 days of running, the maximum removal rates of 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> reaction column of nitrate nitrogen can reach 91.1%, 94.4%, 87.9% and 94.4%, respectively, and all the nitrate nitrogen concentration can meet the standard. In the effluent of 4<sup>#</sup> reaction column, ammonia nitrogen, nitrite nitrogen and total nitrogen are the lowest in contrast with other reaction column, and the concentrations of nitrite nitrogen are below 0.02 mg/Ls. Scanning Electron Microscope and X-ray diffraction analysis show that before and after reaction, a great change about the surface morphology and chemical composition of sponge iron is observed. After reaction, many new materials, such as oxides and hydroxides, are found on sponge iron surface, resulting in the blocking of the micro pore and hampering the further reaction of sponge iron and nitrate nitrogen.

**Key words:** sponge iron; permeable reactive barrier; nitrate nitrogen; activated carbon; underground water

据调查,中国化肥平均施用水平(折纯量)约达400 kg/hm<sup>2</sup>,大大超出了发达国家设置的225 kg/hm<sup>2</sup>的安全上限<sup>[1]</sup>。尤其是氮肥的不合理施用,造成了多数地区因土壤淋滤导致地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 的严重超标,严重污染了区域饮用水水源及工农业用水。 $\text{NO}_3^-$ -N 对人体并无直接危害,但在人体内可被转化成  $\text{NO}_2^-$ -N,而大量的  $\text{NO}_2^-$ -N 不仅会使人体中毒,还会形成致癌物质,严重危害人体健康。因此,寻求一种有效地去除地下水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的方法迫在眉睫。

可渗透性反应墙技术(Permeable Reactive Barrier, PRB)作为原位处理技术,经济简单,处理效果好,越

来越受到重视,其中的填充介质是决定  $\text{NO}_3^-$ -N 能否被成功去除的关键。 $\text{Fe}^0$  由于具有廉价易得,处理效果好等特点,在国内外得到广泛应用并取得了一定的成果<sup>[2-5]</sup>。但是,研究中发现,普通  $\text{Fe}^0$  易板结,造成 PRB 堵塞,降低处理效果。而海绵铁与普通  $\text{Fe}^0$  相比,具有相似的成分,其表面多孔粗糙,呈疏松海绵状,比普通铁表面积更大,孔隙率更高,不易板结。有研究表明,其铁溶出速率也较普通铁更快<sup>[6]</sup>。因此,近年来国内外关于海绵铁去除  $\text{NO}_3^-$ -N 的研究及报道层出不穷<sup>[7-10]</sup>。但是,一方面,目前有关海绵铁去除水中  $\text{NO}_3^-$ -N 主要集中在静态实验研究,有关动态试验研究较少;另一方面,无论是

海绵铁还是普通  $\text{Fe}^0$ , 在去除  $\text{NO}_3^-$ -N 的过程中都易产生氨氮等副产物, 在其 PRB 研究中, 大多数人只追求污染物的去除效果, 而对 PRB 产生副产物的控制和去除问题考虑较少。因此, 笔者采用海绵铁、活性炭、沸石 3 种材料中的单个或多个组合作为 PRB 填充材料, 对比分析不同组合材料 PRB 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果以及副产物的生成量, 找出最佳材料组合。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

试验中所采用的海绵铁购置于河南巩义, 其理化性质如表 1 所示; 活性炭为产自河南郑州的椰壳活性炭 (粒径为 0.5 ~ 1 mm); 沸石 (粒径为 1 ~ 2 mm) 产自浙江缙云。

表 1 海绵铁理化指标

名称	活性铁质 量分数/%	容重/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	比表面积/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	粒径/ mm	外观
指标	≥97	2.2	85	1~3	呈灰黑色, 疏松海绵状

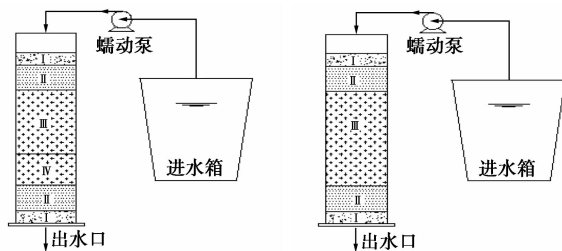
  

名称	$w(\text{CaO})/$ %	$w(\text{MgO})/$ %	$w(\text{C})/$ %	$w(\text{S})/$ %	$w(\text{Sn})/$ %	$w(\text{Cu})/$ %	$w(\text{Mn})/$ %
指标	<0.01	<0.051	≤1	≤0.03	≤0.002	≤0.002	0.28

实验所用水为超纯水;  $\text{NaNO}_3$ 、盐酸均为分析纯。实验前, 海绵铁用 0.5 mol/L 的盐酸溶液浸泡 10 min, 除去表面致密氧化物, 之后进行冲洗直至 pH 为中性为止, 再烘干备用。

### 1.2 实验装置

实验装置由有机玻璃制成, 如图 1 所示。



(a) 双层反应器 (b) 单层反应器

图 1 双层反应器与单层反应器示意图

由图 1 可知, 外形尺寸:  $\phi 80$  mm, H300 mm。I 由粒径为 2 ~ 3 mm 左右的河砂组成, 起缓冲作用, 厚 20 mm; II 由粒径为 0.5 mm 左右的河砂组成, 为模拟含水层, 厚 40 mm。双层反应器: III 为第 1 反应层, 由海绵铁与活性炭以质量比 1:1 混合组成, 厚 100 mm; IV 为第 2 反应层, 由粒径为 1 ~ 2 mm 的沸石组成, 厚 50 mm。单层反应器: I 与 II 同上; III 为装有不同混合填料的反应层, 厚 150 mm。

### 1.3 实验方法

实验分 4 组进行, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 为单层反应器, 反应填料分别为海绵铁; 海绵铁与活性炭按质量比 1:1 混合; 海绵铁与活性炭、沸石按质量比 1:1:1 混合。4<sup>#</sup> 为双层反应器, 填料为海绵铁与活性炭 (质量比为 1:1) 混合与沸石 (海绵铁 + 活性炭与沸石的质量比为 2:1) 组成。

配置 30 mg/L 的  $\text{NO}_3^-$ -N 溶液来模拟受  $\text{NO}_3^-$ -N 污染的地下水。实验采用连续进水的方式运行,

(上接第 99 页)

[9] Ortiz M, Jornada D S, Pohlmann A, R. Development of novel chitosan microcapsules for pulmonary delivery of dapson: Characterization, aerosol performance, and in vivo toxicity evaluation [J]. American Association of Pharmaceutical Scientists, 2015, 16 (5): 1033 - 1040.

[10] Klöck G, Pfeiffermann A, Ryser C, et al. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates [J]. Biomaterials, 1997, 18 (10): 707 - 713.

[11] Mi F L, Sung H W, Shyu S S. Drug release from chitosan-alginate complex beads reinforced by a naturally occurring cross-linking agent [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48 (1): 61 - 72.

[12] Yang Ji-sheng, Xie Ying-jian, He Wen. Research progress on chemical modification of alginate: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84 (1): 33 - 39.

[13] Tonnesen H H, Karlsen J. Alginate in drug delivery systems [J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2002, 28 (6): 621 -

630.

[14] Takka S, Acartuerk F. Calcium alginate microparticles for oral administration: I: Effect of sodium alginate type on drug release and drug entrapment efficiency [J]. Journal of Microencapsulation, 1999, 16 (3): 275 - 290.

[15] Grebogi I H, Tibola A P O V, Barison A. Binary and ternary inclusion complexes of dapson in cyclodextrins and polymers: Preparation, characterization and evaluation [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2012, 73 (1/2/3/4): 467 - 474.

[16] 崔福德, 龙晓英. 药剂学 [M]. 第 7 版. 北京: 人民卫生出版社, 2011: 392.

[17] Kwadijk S, Torano J S. High-performance liquid chromatographic method with ultraviolet detection for the determination of dapson and its hydroxylated metabolite in human plasma [J]. Biomedical Chromatography, 2002, 16 (3): 203 - 208. ■

由蠕动泵控制流速为 2.6 cm/h, 在其他影响因素保持稳定的情况下, 考察以不同材料为介质的 PRB 对  $\text{NO}_3^-$ -N 去除、 $\text{NO}_2^-$ -N 和氨氮生成以及总氮的影响。进水经过蠕动泵自上而下通过反应柱, 每天取样检测“三氮”浓度。

#### 1.4 分析方法

$\text{NO}_3^-$  及  $\text{NO}_2^-$  均采用 ICS-1100 离子色谱仪分析; 氨氮利用 T6 新世纪紫外分光光度计, 采用纳氏试剂法, 在 420 nm 波长下测其吸光度; 由于实验中并未引进其他含氮物质, 因此总氮量为“三氮”之和 ( $C_{\text{总氮}} = C_{\text{氨氮}} + C_{\text{硝氮}} + C_{\text{亚硝氮}}$ ); 采用 TM3030 型扫描电镜和 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析反应前后海绵铁表面形态和产生的化学物质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同填料 PRB 对 $\text{NO}_3^-$ -N 去除的影响

在动态实验中, 4 组不同填料对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除情况如图 2 所示。海绵铁对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除主要发生的是氧化还原反应, 海绵铁中含有的  $\text{Fe}^0$  可将  $\text{NO}_3^-$ -N 还原为  $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{N}_2$  等产物。

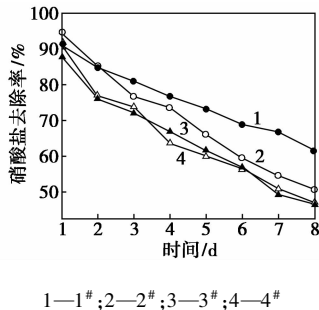


图 2 不同填料 PRB 对  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率的影响

从图 2 可以看到, 运行 1 d 后, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 反应柱对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率分别为 91.1%、94.4%、87.9%、91.0%, 相差并不大, 这是因为运行的初期各反应柱内均有足量的材料可供反应。但是, 随着运行时间的延长, 各反应柱对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率均呈明显下降趋势。运行至第 8 d,  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率分别下降至 61.7%、50.8%、46.7%、47.1%。主要原因是: 一方面, 在反应中其主要作用的海绵铁表面的反应位点有限; 另一方面, 随着运行时间的延长, 海绵铁表面会生成一层钝化膜, 阻碍了  $\text{NO}_3^-$ -N 与海绵铁的进一步反应<sup>[11]</sup>。

反应柱运行 1 d 后, 2<sup>#</sup> 反应柱  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率 (94.4%) 最高, 且大于海绵铁反应柱。主要是因为铁炭联合会形成以铁为阳极, 炭为阴极的原电池, 产

生微电解作用, 加剧了电化学反应, 从而提高了海绵铁去除  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除速率<sup>[12]</sup>。但是随着反应的进行, 2<sup>#</sup> 反应柱中  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率下降迅速, 在第 2 d 以后,  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率低于 1<sup>#</sup>。这是因为, 尽管活性炭可以加速海绵铁去除  $\text{NO}_3^-$ -N 的速率, 但是随着反应的进行, 海绵铁表面可供反应的活性位点量迅速下降, 因此, 导致其对  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率迅速下降。

在运行期间, 4 种反应柱出水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度均满足以人体健康为基准的地下水水质Ⅲ类标准要求 ( $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度  $\leq 20$  mg/L)。4<sup>#</sup> 反应柱的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率与 3<sup>#</sup> 反应柱相近, 说明分层与混合对  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率影响不大。

### 2.2 不同填料 PRB 对 $\text{NO}_2^-$ -N 生成的影响

不同介质反应柱的出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度随着运行时间的变化情况如图 3 所示。

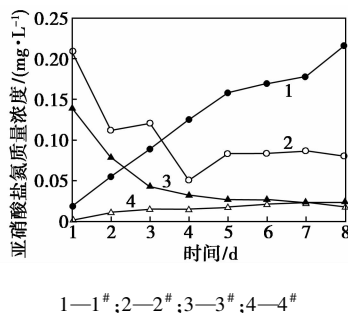


图 3 不同填料 PRB 对  $\text{NO}_2^-$ -N 生成的影响

根据 Yong 等<sup>[13]</sup> 的研究,  $\text{NO}_3^-$ -N 的转化过程以  $\text{NO}_3^-$ -N  $\rightarrow$   $\text{NO}_2^-$ -N  $\rightarrow$   $\text{NH}_4^+$ -N 为主, 从而可判断  $\text{NO}_2^-$ -N 为中间产物, 因此不同填料 PRB 的出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 的生成量较少。由图 3 可知, 1<sup>#</sup> 反应柱的出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度随运行时间的延长呈明显上升趋势, 出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度由 0.02 mg/L 增至 0.21 mg/L, 主要原因是刚开始海绵铁表面可供反应的活性位点较多, 反应充分, 使得中间产物  $\text{NO}_2^-$ -N 生成较少, 但是随着运行时间的延长, 海绵铁表面活性反应位点降低, 反应越来越不充分, 导致中间产物  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量浓度逐渐增加。

2<sup>#</sup> 反应柱运行 1 d 后出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度为 0.21 mg/L, 随后迅速下降, 这是活性炭吸附的结果。3<sup>#</sup> 柱中  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度也呈降低趋势, 主要原因是沸石对  $\text{NO}_2^-$ -N 有一定的吸附作用。运行期间, 4<sup>#</sup> 反应柱中  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量浓度平均最低, 是 4 组中唯一能满足地下水质量标准要求。因此, 仅从  $\text{NO}_2^-$ -N 的生成量来看, 4<sup>#</sup> 反应柱是最好的。

### 2.3 不同填料 PRB 对氨氮质量浓度的影响

根据文献[14]中的研究结果可知,铁与  $\text{NO}_3^-$ -N 的反应产物以氨氮为主,不同填料反应柱对氨氮质量浓度的影响如图4所示。

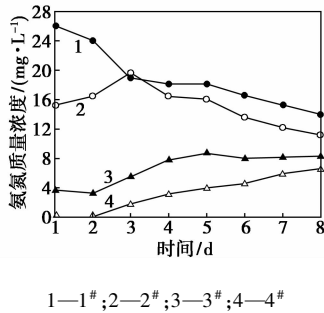


图4 不同填料 PRB 对氨氮生成的影响

从图4中可以看出,运行期间,1<sup>#</sup>反应柱的出水中氨氮质量浓度呈下降趋势。主要原因有两方面:一是在海绵铁与  $\text{NO}_3^-$ -N 反应中,绝大部分  $\text{NO}_3^-$ -N 会转化成氨氮,而随着反应的进行, $\text{NO}_3^-$ -N 的去除量逐渐降低,导致氨氮的生成量也相应的降低;二是出水中的氨氮分为非离子型氨( $\text{NH}_3$ )和离子型氨( $\text{NH}_4^+$ ),海绵铁与  $\text{NO}_3^-$ -N 是产碱耗酸的反应,在碱性条件下,当非离子型氨浓度超过其溶解度时,将以氨气的形式从水中挥发出去。运行期间氨氮占  $\text{NO}_3^-$ -N 去除量最低为77.4%,最高可达97.2%,这说明主要产物以氨氮为主,这也验证了文献[14]中的研究结果。

3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>与1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>反应柱相比,出水中的氨氮质量浓度要小很多,这说明沸石的添加可以明显降低氨氮质量浓度。但沸石的表面孔隙有限,随着时间的延长其吸附性能逐渐下降,因此可利用冲洗或更换沸石等方法来提高沸石的吸附性能。虽然4<sup>#</sup>反应柱出水中氨氮质量浓度均未达标,但是笔者主要是针对微污染源中  $\text{NO}_3^-$ -N 的污染进行研究,在保证  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率的前提下,尽量使得氨氮质量浓度降低。产生的氨氮量属于低质量浓度范围,与  $\text{NO}_3^-$ -N 相比氨氮更易去除,其去除方法更加成熟、多样。因此,后续可利用一些操作方便、运行成本低的方法对氨氮进行进一步的处理。

### 2.4 不同填料 PRB 对总氮去除的影响

由于模拟地下水中并未引入其他氮源,因此总氮可视为  $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 之和。总氮质量浓度为30.0 mg/L左右,不同填料 PRB 对总氮质量浓度的影响如图5所示。

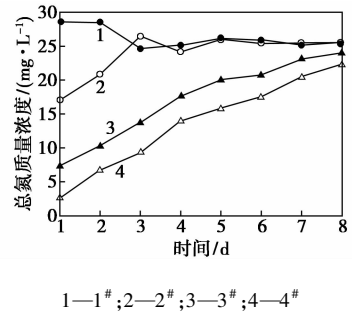


图5 不同填料 PRB 对总氮的影响

由图5可以看到,运行1d后,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>反应柱出水中的总氮质量浓度分别为28.6、17.1、7.4、2.6 mg/L,有不同程度的下降,这说明不同填料对总氮质量浓度的影响较大。

在运行的前3d,相较于初始总氮质量浓度,1<sup>#</sup>反应柱出水的总氮质量浓度呈明显下降趋势,之后相对较平稳。造成总氮减少的原因是:一部分氨气及其他含氮气体的逸出;另一部分是被海绵铁的腐蚀产物吸附<sup>[15]</sup>。3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>反应柱出水中的总氮质量浓度降低幅度较大,之后虽然持续上升,但总氮质量浓度比1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>反应柱低,这说明沸石的添加明显有利于总氮的去除。因此,仅从总氮的角度考虑,4<sup>#</sup>反应柱总氮质量浓度最低,为最佳反应柱。

### 2.5 反应前后海绵铁颗粒表观变化

为了考察 PRB 动态反应前后海绵铁表观变化,从运行完的海绵铁+活性炭与沸石双层 PRB 反应器中选出适量海绵铁进行电镜扫描,对比反应前后的海绵铁颗粒表观变化,结果如图6所示。

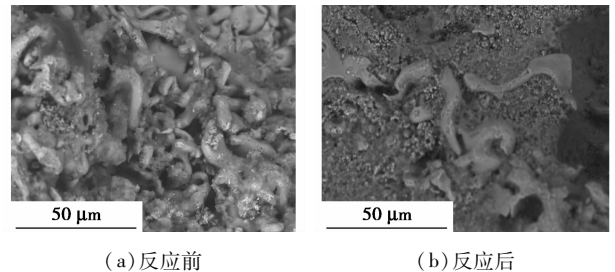


图6 PRB 动态反应前后海绵铁电镜扫描图

由图6可以看出,反应前的海绵铁表面凹凸不平,附着许多疏松状物质,由于 SEM 的局限性,此致密物质在图中不可见。根据 Lee 等<sup>[16]</sup>的研究,海绵铁表面的疏松状物质为铁系氧化物,在一定程度上可促进污染物的吸附和降解。此外,海绵铁凹凸不平的表面也增大了海绵铁的比表面积,有利于  $\text{NO}_3^-$ -N 与海绵铁的反应。

对比反应前后的海绵铁发现,经 PRB 运行结束后的海绵铁表面密实,微孔隙被产生的物质堵塞,海

海绵铁腐蚀严重,难以进行进一步的反应。因此,这也验证了随着反应的进行,海绵铁表面活性位点数量减少,海绵铁的还原能力降低,阻碍反应的进一步进行,这是导致  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  去除率逐渐降低的一个重要原因。去除或减少反应后海绵铁表面的物质,增强海绵铁的还原能力,将是未来一个重要的研究方向。

## 2.6 反应前后海绵铁表面物质化学成分的变化

为了进一步了解反应前后海绵铁表面物质的化学成分,分别对反应前后的海绵铁(与电镜扫描面属同一批样)进行 X 射线衍射分析,以获得材料的成分、内部原子或分子的结构或形态等信息,结果如图 7 所示。

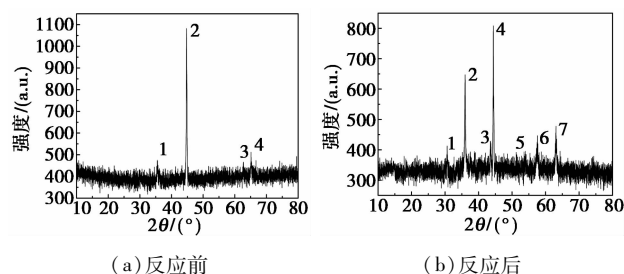


图 7 PRB 动态反应前后海绵铁 X 射线衍射图

由图 7(a)可以看出,反应前海绵铁表面主要物质是单质 Fe(峰 2、4),少量的铁系氧化物 [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (峰 2、4)、 $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ 、 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 、 $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ (峰 1)] 和氢氧化物 [ $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (峰 3)]。

由图 7(b)可知,PRB 运行结束后,海绵铁表面不仅仍残留大量的单质 Fe(4),还产生了大量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (峰 1、2、3、4、5、6、7)、 $\text{FeO}$ (峰 2)、 $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ (峰 3) 等氧化物,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (峰 6)、 $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (峰 2)、 $\text{FeOOH}$ (峰 5、7) 氢氧化物,及多种碳化物 [ $\text{FeC}$ (峰 4、5)、 $\text{Fe}_2\text{C}$ (峰 6)、 $\text{C}_9\text{Fe}_2\text{O}_9$ (峰 2、5)、 $\text{C}_{0.055}\text{Fe}_{1.945}$ (峰 4)],  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ (峰 3)、 $\text{FeH}$ (峰 4)、 $\text{FeCl}_2$ (峰 7)。

## 3 结论

(1) 在运行期间,海绵铁柱对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  去除效果最好,但氨氮生成量占  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  还原量百分比最大可达 97.2%;根据“三氮”浓度综合判断,海绵铁 + 活性炭/沸石分层反应柱是最理想的反应柱。

(2) 4 组反应柱的氨氮生成量均较高,但沸石的添加均可在一定程度上降低氨氮的量,因此未来可适当增加沸石的量或采用改性沸石材料,更高效地去除氨氮。

(3) 由电镜扫描和 X 射线衍射分析可知,反应

前后海绵铁表面均以单质 Fe 为主,但反应后的海绵铁表面产生了大量铁的氧化物、氢氧化物等物质,严重堵塞海绵铁表面孔隙,阻碍反应的进行。去除或减少反应后海绵铁表面产生的物质,增强海绵铁的还原能力,是未来一个重要的研究方向。

## 参考文献

- [1] 王美荣,贾怀杰,郝茜,等. 稀土氨氮废水治理及资源化集成技术的研究[J]. 稀土,2012,33(1):55-60.
- [2] 袁玉英,李福林,陈学群,等. PRB 反应介质修复地下水中硝酸盐的试验研究[J]. 水电能源科学,2011,(11):37-39.
- [3] 唐次来,张增强,王珍. 基于 Fe~0 的 PRB 去除地下水中硝酸盐的模拟研究[J]. 环境工程学报,2010,(11):2429-2436.
- [4] 孟凡生,王业耀,张星星. 零价铁 PRB 修复硝酸盐和铬复合污染地下水[J]. 环境科学研究,2012,25(11):1279-1284.
- [5] Mossa Hosseini S, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M. Bench-scaled nano- $\text{Fe}^0$  permeable reactive barrier for nitrate removal[J]. Ground Water Monitoring & Remediation,2011,31(4):82-94.
- [6] 李杰,王亚娥,王志盈,等. 海绵铁生物填料对生化处理效果的影响[J]. 水处理技术,2006,32(12):64-66.
- [7] Cai X F, Shi Y, Wang F, et al. Influence of reaction temperature on nitrate removal from water by SSI[J]. Advanced Materials Research,2013,634-638(1):345-348.
- [8] 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,2008,31(6):14-18.
- [9] 李俊国,王凡,冯艳平,等. 氢气还原海绵铁去除水体中硝酸盐的研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(12):76-80.
- [10] Li J G, Shi Y, Wang F. E-pH diagram of Fe-N-H<sub>2</sub>O system and its application in nitrate removal from water by SSI[J]. Applied Mechanics & Materials,2012,562-564:152-155.
- [11] 顾莹莹,雷亚妮,高孟春,等. 海绵铁作为渗透反应墙介质去除地下水中  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的初步研究[J]. 环境污染与防治,2013,35(4):33-37.
- [12] 康海彦,金朝晖,修宗明,等. 铁屑修复地浸采铀地下水中硝酸盐污染的研究[J]. 农业环境科学学报,2006,25(s1):198-200.
- [13] Yang G C C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron; Kinetics and pathways[J]. Water Research,2005,39(5):884-94.
- [14] An Y, Zhang K, Zhang L, et al. Effect of passivated iron powder on final-product distribution in Fe-supported denitrification[J]. Water Science & Technology,2013,67(8):1664-1670.
- [15] 唐次来,张增强,孙西宁. 不同阳离子对 Fe~0 还原硝酸盐的影响[J]. 环境工程学报,2010,4(4):822-828.
- [16] Lee J Y, Sun Y Y, Choi S I, et al. Removal of mixed contaminants by  $\text{Fe}^0$ -based biobarrier in flow-through columns using recycled waste materials[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management,2009,11(3):214-221. ■