

生物质炭负载纳米零价铁对水中硝态氮的 还原去除机理研究

刘雪妮, 吴宏海, 张苑芳, 管玉峰

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 采用液相还原法成功制备纳米零价铁, 并组装出生物质炭负载纳米零价铁复合材料(NZVI/BC)。XRD 图谱显示, NZVI/BC 由生物质炭(BC)和纳米零价铁(NZVI)两种成分复合而成; SEM 图像显示, 加入生物质炭之后, NZVI 颗粒在炭表面分散良好。研究考察溶液 pH 值、还原剂投加量、铁/炭比和 NO_3^- 初始浓度等因素对 NZVI/BC 还原性能的影响。结果表明, NZVI/BC 显示出优良的还原性能。在相同条件下, 反应 2 h, NZVI 对 NO_3^- 的去除率为 75%, 而 NZVI/BC 对 NO_3^- 的去除率为 96%。NZVI/BC 是一种具有应用前景的硝态氮净化材料。

关键词: 生物质炭; 纳米零价铁; 硝态氮; 还原作用

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0842-09

A study of the reduction mechanism for nitrate removal in water by biochar supported nanosized zero valent iron

LIU Xue-ni, WU Hong-hai, ZHANG Yuan-fang and GUAN Yu-feng

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this study, biochar supported nanosized zero valent iron composite (NZVI/BC) was assembled from biochar and nanoscale zerovalent iron (NZVI), while NZVI was prepared by liquid phase reduction method. The XRD patterns showed that NZVI/BC was composed of biochar and NZVI. SEM indicated that NZVI particles agglomerated greatly, and dispersed well after being distributed on biochar grains. The focus was placed on the effects of the solution pH, dosage and ratio of Fe/C for the composite as well as the initial concentration of NO_3^- on the reduction of nitrate by NZVI/BC. The research clearly demonstrates that NZVI/BC exhibits highly efficient reductive capability. The reductive removal rate of NO_3^- reached approximately 75% within 2 h by using NZVI, and reached approximately 96% by NZVI/BC under the same certain condition. Therefore, NZVI/BC is a promising scavenging material for nitrate.

Key words: biochar; nanosized zero-valent iron; nitrate; reduction

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41372050)

现今, 水体中污染物的种类和数量与日俱增, 其中硝态氮(NO_3^-)就是水体中最频繁检出的污染物之一(Spalding and Exner, 1993)。 NO_3^- 污染已经成为一个非常普遍且严峻的全球性污染问题, 其在水体

中含量呈现出越来越高的趋势。 NO_3^- 进入水中有多种途径, 主要来自于氮肥的过量施用(Costa *et al.*, 2002)。如果饮用水中硝态氮浓度过高, 会严重危害人体健康。过量硝酸盐一旦进入人体, 会被硝

收稿日期: 2017-08-22; 接受日期: 2017-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 刘雪妮(1992-), 女, 硕士生, 研究方向: 环境化学, E-mail: 511406271@qq.com; 通讯作者: 吴宏海(1965-), E-mail: whh302@163.com.

酸还原酶还原为亚硝酸盐, 再与血液中的血红蛋白结合形成高铁血红蛋白。由于血红蛋白失去氧运输能力, 因而可导致人体出现缺氧的症状, 严重时甚至窒息(Jan *et al.*, 1999)。除此之外, 亚硝酸盐在人体内还可能转化为亚硝胺或稳定的亚硝基化合物。这些化合物具有致癌、致畸、致突变的风险(Sandor *et al.*, 2001)。目前, 对于水体 NO_3^- 的大面积污染, 除了依靠自然净化作用, 并没有特别有效的处理方法, 小面积的 NO_3^- 污染, 则可以采用一些工程手段来修复(Goh *et al.*, 2015)。常见的主要工程方法可以分为 3 类: 生物法、物理化学法和化学还原法(Gogate and Pandit, 2004)。前两种方法具有处理工艺复杂, 成本高, 或是后续处理麻烦等种种缺陷, 难以大规模应用(Krulthof *et al.*, 1988)。化学还原法则相对操作简单, 具有迅速脱硝等优点。其中, 纳米零价铁(NZVI)还原技术作为一种高效的化学法污染修复技术, 近十几年来备受关注(Yang and Lee, 2005)。

常用的纳米零价铁, 粒径小、比表面积大, 因而具有强反应活性(Li *et al.*, 2003), 可以快速分解水体中难以去除的 NO_3^- , 将其转变为氨氮和氮气。其中氮气可以直接排放到大气中, 而氨氮则很容易进一步得到有效处理。此外, 铁是地球中含量非常丰富的元素, 在自然界可以形成自然元素矿物。虽然零价铁在自然界地表中很少分布, 但单质铁是容易通过人工合成或冶炼获得的金属矿物, 属于一种环境友好型还原剂(Zhou, 1987)。其氧化产物, 即铁氧化物是土壤中重要组分。尽管 NZVI 优势突出, 但它仍有一些不容忽视的缺陷, 如易团聚与被氧化, 导致利用效率低(Choe *et al.*, 2000), 所以最新的研究关注对 NZVI 的改性。许多研究表明, 可以通过改性增强 NZVI 的分散性, 以克服其上述缺点(Li *et al.*, 2017)。目前, NZVI 的改性方法主要有 3 大类, 分别是多孔材料负载分散作用、有机聚合物改性和双金属改性(Crane and Scott, 2012)。研究人员常采用多孔材料负载 NZVI。可用的多孔材料类型很多, 比如石墨烯、活性炭、蒙脱石、生物质炭, 等等。本文选用生物质炭(BC)是化石燃料和生物质等原材料在有限氧条件下, 不完全燃烧所产生的含碳物质, 主要成分是石墨炭、焦炭、木炭以及微焦化植物体(戴静等, 2013)。选用生物质炭主要优势也有 3 点: ① 成本低廉、来源广泛且对环境友好(Wang *et al.*, 2015); ② 堆积紧密, 具有显著的多孔结构, 比表面

积大; ③ 具有良好的吸附性能(Shinogi *et al.*, 2003)。本研究采用液相还原法制备 NZVI, 同时组装出 NZVI/BC 还原剂材料(李铁龙等, 2006); 最后通过对比实验, 重点探究 pH 值、还原剂 Fe/C 比值、还原剂投加量、 NO_3^- 初始浓度等因素对硝态氮去除效果的影响, 以期对水体中硝态氮的净化治理提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 试剂

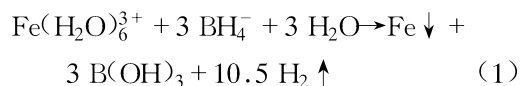
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、KI、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ 均为分析纯, 购于天津市致远化学试剂有限公司; NaBH_4 、 Na_2CO_3 、 NaClO 、可溶性淀粉、聚乙烯吡咯烷酮均为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂; KNO_3 、 NaNO_2 、 NH_4Cl 为优级纯, 购于天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 NZVI/BC 的合成

BC 的制备: 采用有限氧控温炭化法。首先, 将收集的果木炭切碎、洗净、烘干, 置于坩埚中, 在持续通氮气的条件下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 保持 2 h 之后关闭马弗炉, 待其自然冷却之后, 取出烧制好的炭, 磨成炭粉后过 100 目筛, 最后用 1.0 mol/L 的 HCl 浸泡 12 h 以去除杂质, 用去离子水洗至中性后烘干保存。

NZVI/BC 的制备: 采用液相还原法。首先, 将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30% 的乙醇溶液中, 再依次加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮和生物质炭, 接着密封好, 于 25°C 下超声 2 h。超声完后, 将该混合溶液搅拌 1 h, 通氮气 0.5 h, 并以每秒 1~2 滴的速度均匀地向该溶液中滴加 NaBH_4 溶液至过量, 最后陈化反应 1 h。反应完成后, 将制得的材料分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 洗净后置于真空干燥箱内烘干, 获得纳米零价铁(NZVI)。然后, 通过添加不同量的生物质炭, 分别制得了铁/炭质量比为 1:0.5、1:1、1:2 的 3 种材料, 依次命名为 NZVI/BC-1、NZVI/BC-2、NZVI/BC-3。相关的离子方程式如下:



1.2.2 硝态氮的还原降解

硝态氮的还原降解在氮气保护下 250 mL 的锥

形瓶中进行。首先,配制一定浓度的硝酸钾溶液,调节溶液的 pH 值,接着通入氮气半小时以去除溶液中的氧气,最后加入 NZVI/BC 等材料,磁力搅拌的同时定时取样。所取的溶液需过 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜,再于离子色谱仪上测定硝氮残留量。离子色谱仪型号为 ICS-AQUION(Dionex 公司)。去除率计算:

$$\eta(\%) = 100(C_0 - C)/C_0 \quad (2)$$

式中: η 为硝态氮去除率(%), C_0 为硝态氮初始浓度(mmol/L), C 为某时刻硝态氮初始浓度(mmol/L)。

2 结果与讨论

2.1 NZVI/BC 的表征

2.1.1 NZVI/BC 的 BET 表征

生物质炭、纳米零价铁以及 NZVI/BC 的比表面积列于表 1。材料的比表面积分析采用 t -plot 法,总孔容分析采用 BJH 法(即脱附曲线法)。从表 1 中可以看出,BC 在负载纳米零价铁之后,其比表面积有所降低。这是 NZVI 进入了 BC 的孔径内部,占据了部分孔道的面积,从而使得 BC 的比表面积下降。对比发现,当铁含量一定的时候,随着炭含量的增加,复合材料的比表面积逐渐增大。这是因为该复合材料的比表面积主要是由比表面积较大的 BC 来决定。BC 在负载铁前后比表面积的变化可以从侧面证明, NZVI 确实附着于 BC 表面或孔道中,因而降低了 NZVI 的团聚程度。

表 1 材料的表面结构特征

Table 1 Surface structural characteristics of different materials

样品	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm
生物质炭(BC)	395.76	0.204	2.06
纳米零价铁(NZVI)	25.66	0.082	12.71
NZVI/BC-1	46.19	0.139	12.03
NZVI/BC-2	70.10	0.145	8.25
NZVI/BC-3	89.40	0.193	11.11

2.1.2 NZVI/BC 的 XRD 表征

图 1 为 3 种材料的 XRD 衍射图。可以看出,生物质炭样品在 2θ 为 23° 和 43° 左右出现类似石墨微晶的无定型碳结构特征峰,此外还出现方解石杂质,其 XRD 衍射峰细而尖。而纳米铁样品则在 2θ 为 44.8° 时出现了 $\alpha\text{-Fe}$ 的特征峰(薛崇, 2015),说明

NZVI 中的铁为 $\alpha\text{-Fe}$ 。NZVI/BC 则同时出现这 2 个特征峰表明 NZVI/BC 成功复合了 NZVI 与 BC。

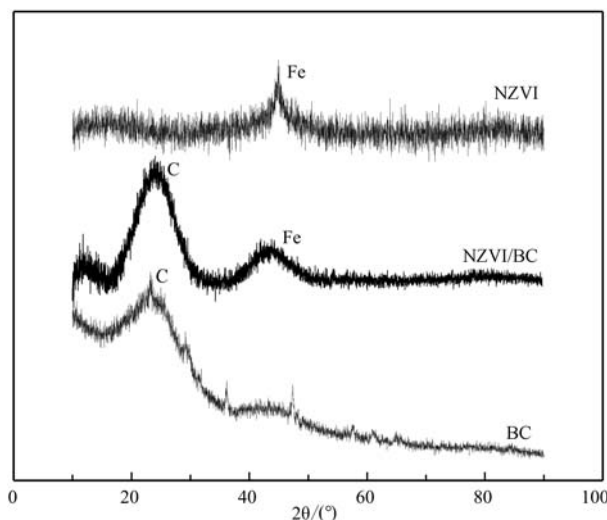


图 1 BC、NZVI 和 NZVI/BC 等 3 种材料的 XRD 衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of BC, NZVI, and NZVI/BC

2.1.3 NZVI/BC 的 SEM 表征

图 2 分别是 3 种材料在扫描电镜下的形貌特征。从图 2 可以看出,生物质炭呈蜂窝状,且具有很明显的孔道。NZVI 为球链状颗粒,粒径在 100 nm 左右,颗粒之间产生相互吸引连接为链状,彼此之间紧密堆积在一起,体现了纳米铁易团聚的特点。在 NZVI/BC 的 SEM 图中也观察到片状的生物质炭。纳米零价铁分散负载于生物质炭表面,从微观形态上就可以看出,负载于生物质炭之后, NZVI 的分散性有了显著提高,明显优于单纯的 NZVI。

2.2 NZVI/BC 对硝态氮的还原去除

2.2.1 NZVI/BC 与 NZVI 还原性能的对比

将一定量的 BC、NZVI 与 NZVI/BC 分别加入到初始浓度为 3.57 mmol/L 的硝酸钾溶液中,实验条件: NZVI 与 BC 的投加量均为 1 g/L ,而 NZVI/BC-2 的投加量为 2 g/L (相当于铁的添加量 1 g/L),溶液初始 pH 值为 7。3 种材料对 NO_3^- 的去除效果,如下图 3 所示。从图 3 可以看出,在相同的反应条件下, NZVI/BC-2 对硝态氮的 1 h 去除率就达到约 91%,而 NZVI 对 NO_3^- 的 1 h 去除效率仅为 67% 左右。可见, NZVI/BC-2 的去除效率比 NZVI 快得多。生物质炭本身对 NO_3^- 几乎没有去除性能。当反应进行到 2 h 时, NZVI/BC-2 对 NO_3^- 的去除率接近 100%。这是因为,负载于 BC 之后, NZVI 的团聚

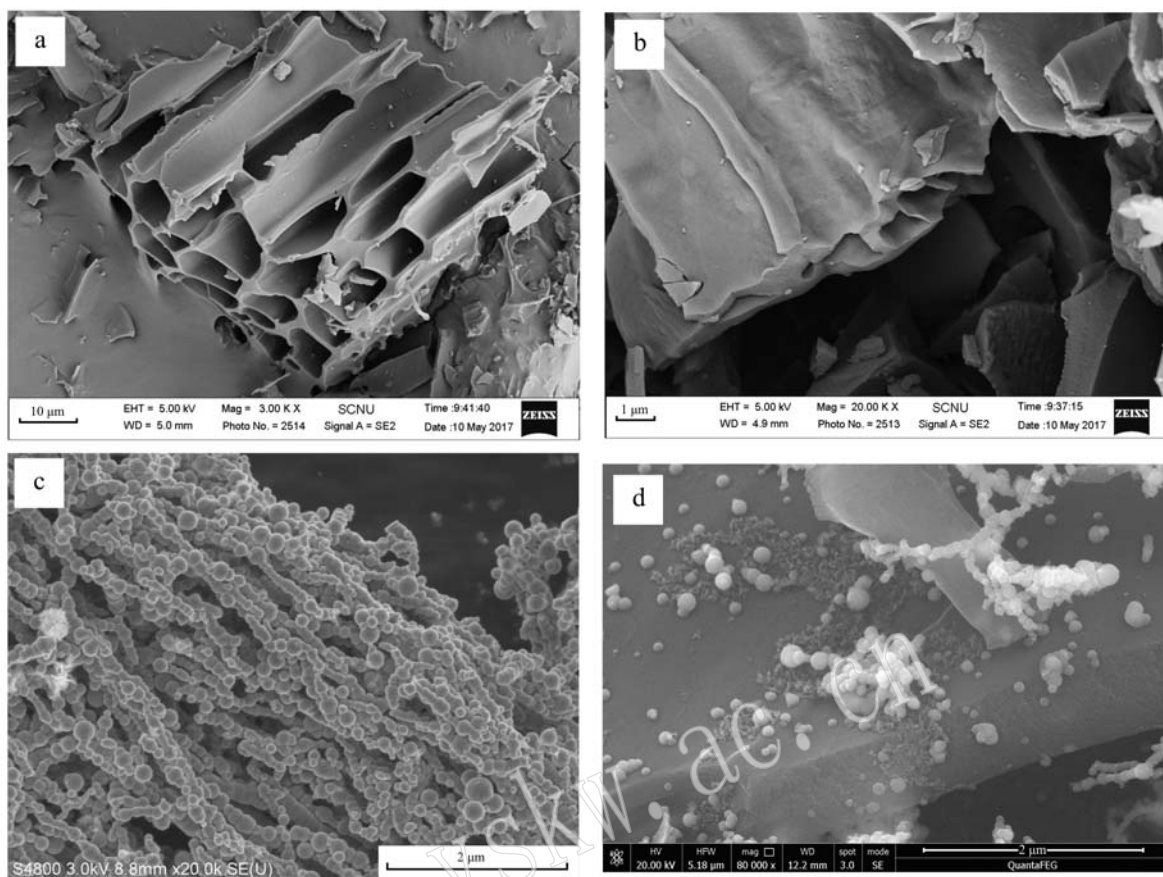


图 2 BC(a, b)、NZVI(c)、NZVI/BC(d)的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of BC (a, b), NZVI (c) and NZVI/BC (d)

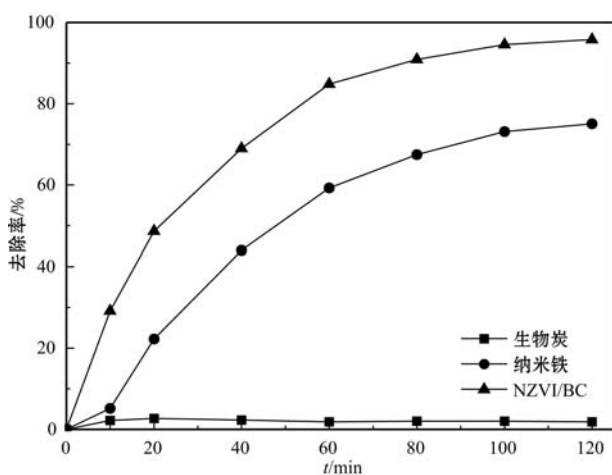


图 3 NZVI 与 NZVI/BC 还原硝态氮效果对比
Fig. 3 Comparison of the reduction effects by NZVI and NZVI/BC

得到了明显抑制,所以在相同时间内,会有更多的 NZVI 参与对 NO_3^- 的还原,从而使得其去除效率明显提高。此外,在溶液中铁炭之间可以形成无数个微小的原电池,其中铁作负极,而炭作正极。由于这

些原电池的形成有利于加快电子的传递,因而能够提高反应速率(Luo *et al.*, 2014)。

2.2.2 溶液 pH 值对还原效果的影响

研究表明,NZVI 在中性条件下对硝态氮的去除效果远不如在酸性条件下的去除效果(Huang and Zhang, 2002),因为随着反应的进行,部分铁氧化物或沉淀会堆积在材料表面,阻止反应的进一步进行;而在酸性条件下,这些堆积物易溶于溶液中,有利于更新反应界面,促进反应的快速进行。因此,本文着重研究中性条件下 NZVI/BC 能否获得对硝态氮较理想的还原性能。 NO_3^- 起始浓度为 3.57 mmol/L, NZVI/BC-2 的投加量为 2 g/L。NZVI/BC-2 在中性及接近中性的条件下对硝态氮的还原都表现良好(图 4)。比如在 pH=6 时,1 h 的硝态氮去除率就可以达到近 92%,而 2 h 的去除率则接近 95%。在 pH = 8 时,2 h 的去除率也达到 87%。这可能是因为 BC 的添加提高了 NZVI 的分散程度,避免了大量的沉积物在表面堆积,使得 NZVI/BC 比原来的 NZVI 具有更广的 pH 值适用范围。

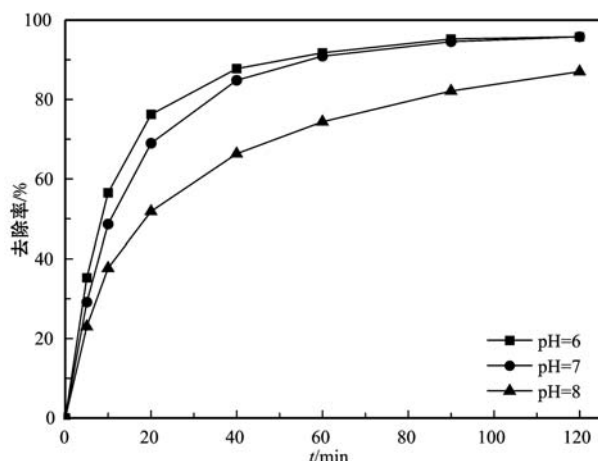


图4 溶液pH值对硝态氮还原去除率的影响
Fig. 4 Effect of pH on the nitrate reductive removal

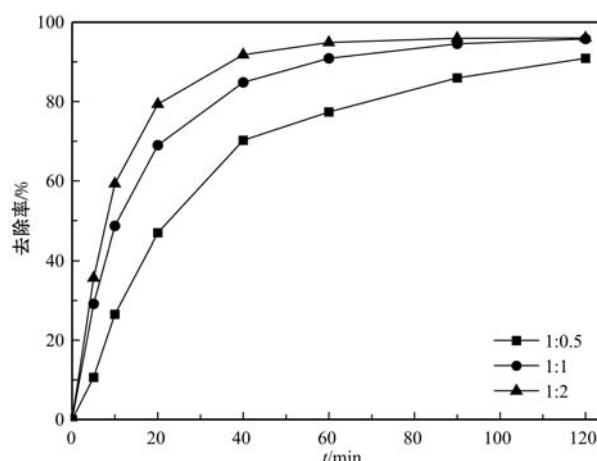


图5 还原剂材料的铁/碳比对还原去除效果的影响
Fig. 5 Effect of the mass ratio of Fe/C of the materials on nitrate reductive removal

2.2.3 还原剂的铁/炭比对还原效果的影响

BC的负载量除了影响纳米零价铁对 NO_3^- 的去除效果之外,还会在一定程度上,影响NZVI的活性及还原产物。对此,主要考察3个不同的负载比(铁/炭比)对 NO_3^- 去除效率及生成物的影响。实验中 NO_3^- 的初始浓度为 3.57 mmol/L ,pH值为7,使用铁含量均为 1 g/L ,但铁/炭比不同的3种材料,考察NZVI/BC-1、NZVI/BC-2、NZVI/BC-3的投加量依次为 1.5 、 2 和 3 g/L 时,对硝态氮还原效果的影响。

从图5可以看出,随着炭负载量的增加, NO_3^- 去除效率越来越快。NZVI/BC-3对 NO_3^- 的 1 h 去除率为 94% ,而其他两种Fe/C负载比的材料, NO_3^- 的去除率分别约为 90% 和 77% ,可见,NZVI/BC-3的去除效率优于其他两种材料。这是因为,随着炭负载量的增加,纳米零价铁分散的更为均匀,降低团聚,因而去除效果变得更好。从图5中还可以看出,在第2个小时,NZVI/BC-3与NZVI/BC-2的去除效果相差已经不大,并且 2 h 的最终去除率比较接近,说明生物质炭的添加量并不是越大越好。通过控制BC的量,使得纳米零价铁的分布比较均匀时,就可以达到一个相对理想状态。此时,再提高生物质炭的量,对纳米零价铁的分散不会再有明显作用,相应的去除效果及最终去除率也并不能得到大幅度提升。另外,从图6可以看出,在相同的条件下,3种材料与硝态氮反应所产生的还原产物氨氮的量是比较接近的,大约在 50% 左右。NZVI/BC-3生产的氨氮相对少一些,这是因为BC能吸附一定量的氨氮,使得溶液中氨氮的测量值偏小些。

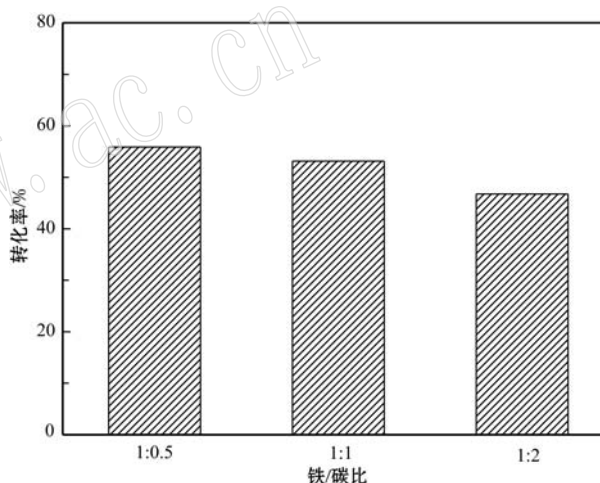


图6 还原剂材料的铁/碳比对氨氮生成量的影响
Fig. 6 Effect of the mass ratio of Fe/C of the materials on ammonia nitrogen production

2.2.4 还原剂的投加量对还原效果的影响

反应体系中,纳米零价铁的投加量对硝态氮的还原效果有一定影响。当起始浓度为 3.57 mmol/L ,pH值为7,投加不同量的NZVI/BC-2,其去除效果如图7所示。从图7可以看出,当投加量越大时,纳米铁的去速得更快,且还原效果更好。 1 h 的时候,按投加量由少到多,其去除率分别约为 58% 、 91% 、 95% 、 96% 。但NZVI/BC-2的投加量并非越大越好,按铁计算,当铁的投加量增加到 2 g/L 的时候,其还原效果与 1.5 g/L 非常接近,去除率并没有随着投加量的增加而有明显提高,说明NZVI/BC的投加量已经达到饱和。即便增加,也不会提高硝态氮的还原率。

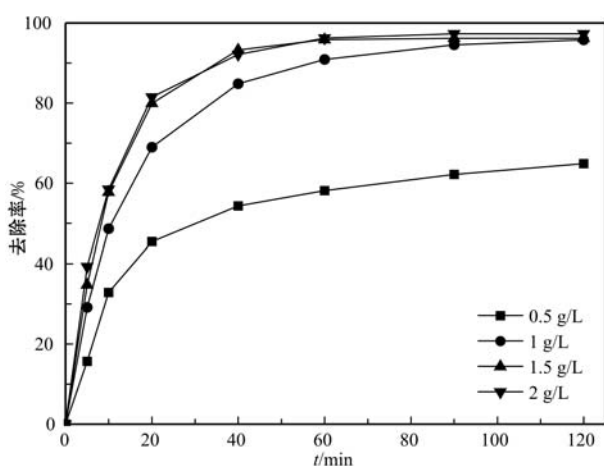
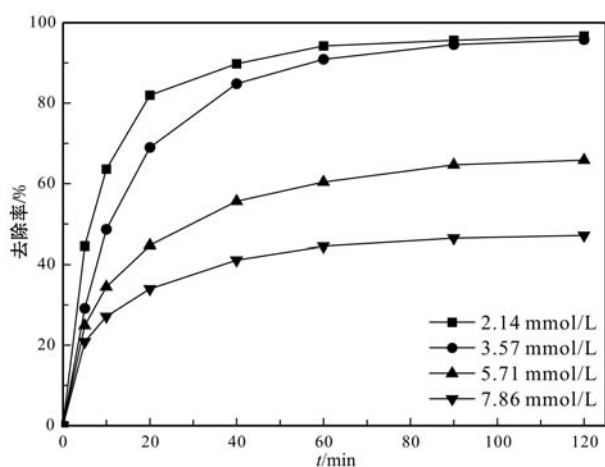


图 7 还原剂的投加量对去除效果的影响

Fig. 7 Effect of the dosage of NZVI/BC on nitrate reduction

2.2.5 NO_3^- 初始浓度对去除效果的影响

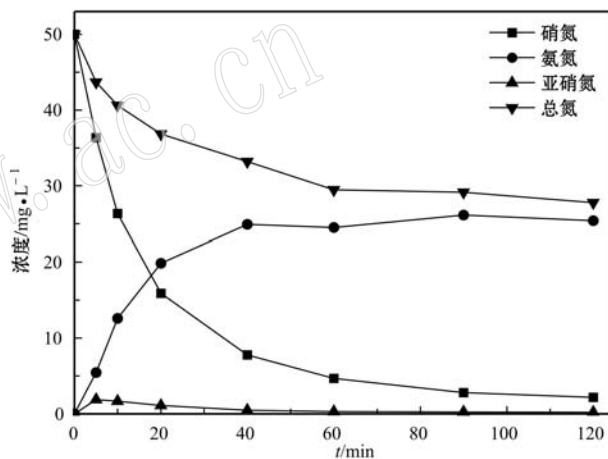
分别配制初始浓度为 2.14、3.57、5.71 和 7.86 mmol/L 的硝酸钾溶液,并调节溶液 pH 值至 7,后按 2 g/L 投加 NZVI/BC-2,考察其在不同硝态氮浓度条件下的还原效果。如图 8 所示,当 NZVI/BC-2 投加量一定时, NO_3^- 初始浓度越大,其还原速率越低。 NO_3^- 初始浓度为 2.14 和 3.57 mmol/L 时,2 h 的去除率均超过 95%。有的研究已表明:铁的最佳投加量与硝态氮的浓度有关(李斌,2013)。图 8 显示,当 NO_3^- 浓度低于 3.57 mmol/L 时,只需投加 2 g/L 的 NZVI/BC-2,2 h 的去除率就接近 100%。由此计算得知,当 Fe/NO_3^- 质量比大于 4.5:1(相当于铁/氮质量比 20:1)时,NZVI/BC 对硝态氮的去除率并不

图 8 初始 NO_3^- 浓度对其本身去除效果的影响Fig. 8 Effect of the initial concentration of NO_3^- on its reduction

会显著增加。

2.2.6 还原产物及总氮变化分析

图 9 为反应过程中各物质浓度变化情况,从图中可以看出,随着反应的进行, NO_3^- 的浓度逐渐减少,氨氮的浓度逐渐增加,亚硝态氮的浓度非常低,呈现出先增加,后逐渐降低的趋势,其变化曲线也可以侧面证明亚硝态氮确实是一种中间产物。总氮的浓度随着时间的增加,单调减少,减少的部分则是转变为氮气进入空气中。可以从各曲线变化很明显地看出,生物质炭负载纳米零价铁材料确实可以有效地去除硝态氮,将其转变为氨氮和氮气,其中,氮气可以直接进入空气,氨氮则需要更进一步地处理。目前对于氨氮的去除,已经有了非常成熟的处理方法。

图 9 NO_3^- 还原产生的各物氮种的浓度变化Fig. 9 Concentration changes of each nitrogen species derived from NO_3^- reduction

2.2.7 NZVI/BC 还原硝态氮的反应动力学

表 2 列出不同条件下,NZVI/BC 对硝态氮的还原动力学拟合曲线参数。为了方便比较,投加量统一按铁计算。由表 2 可以看出,无论在何种条件下,NZVI/BC 对 NO_3^- 的还原趋势均符合准一级反应动力学。该反应的还原速率非常高,基本上在第 1 个小时就可以达到 80% 的去除率,第 2 个小时的去除率显得则相对缓慢平稳,接近平衡,所以主要拟合第 1 个小时的数据。从表 2 中还可以看出,与单独 NZVI 相比,NZVI/BC 对硝态氮的还原动力学常数是前者的两倍左右,说明负载于生物质炭之后,的确可以大大提高 NZVI 还原速率,生物质炭能够减少 NZVI 的团聚,为其提供大量的反应位点。观察

不同 pH 值条件下的还原动力学常数可以发现, pH 值为 6 的动力学常数较之 pH 值为 7 的只是略大一点, pH 值为 7 的动力学常数却是 pH 值为 8 的 1.25 倍, 说明微酸性条件对该反应的影响程度不及微碱性条件明显, 微碱性会大大降低材料对硝态氮的去除率。因此, 使用 NZVI/BC 的时候, 需要控制反应的初始 pH 值在中性或酸性范围, 才会获得较高的去除率。其他研究也证实, pH 值越低, 去除效果越好

(Huang and Zhang, 2004)。材料类型和投加量也会对动力学常数值造成一定影响。其中, 炭量越多或 Fe 的投加量越大, 在第 1 个小时内, 相应的动力学常数值也越大, 说明其反应速率越快。因为, 炭越多, 提供的附着位点也越多, 相应的 NZVI 分散越好, 在第一段时间内的反应速率也越快。同样, Fe 的投加量越大, 说明 NZVI 越多, 单位时间内被还原的 NO_3^- 量随之增加。显然, 还原速率也会相应得到提高。

表 2 不同条件下还原硝态氮动力学常数值

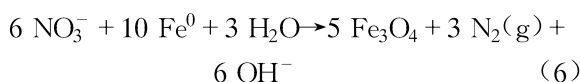
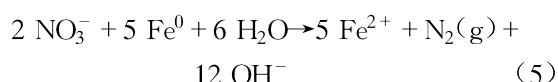
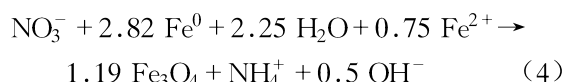
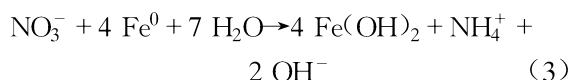
Table 2 Kinetic rate constants of nitrate nitrogen reduction under varied process conditions

参数	变量	相同的初始条件	$k / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	R^2
材料类型	NZVI	材料的[Fe]投加量 = 1 g/L, pH = 7, [NO ₃ ⁻] = 3.57 mmol/L	1.95	0.958
	NZVI/BC-2		3.93	0.972
初始 pH 值	pH=6	NZVI/BC-2 的[Fe]投加量=1 g/L, [NO ₃ ⁻] = 3.57 mmol/L	4.04	0.935
	pH=7		3.93	0.972
	pH=8		2.15	0.949
材料铁/炭比	Fe:C=1:0.5	材料的[Fe]投加量 = 1 g/L, pH = 7, [NO ₃ ⁻] = 3.57 mmol/L	2.59	0.978
	Fe:C=1:1		3.93	0.972
	Fe:C=1:2		4.93	0.952
NZVI/BC-2 材料投加量 (以铁计, g/L)	0.5	溶液 pH = 7, [NO ₃ ⁻] = 3.57 mmol/L	3.05	0.971
	1		3.93	0.972
	1.5		5.19	0.970
	2		5.33	0.967

2.2.8 NZVI/BC 还原硝态氮的机理

根据之前的分析, 可以发现, 在 NZVI/BC 还原硝态氮的研究中, 总氮及硝态氮的量单调减少, 氨氮的量单调增加, 亚硝态氮的量呈现先增加后减少的趋势, 符合 A→B→C 模式, 由此可以总结, NZVI/BC 对硝态氮的还原路径如图 10 所示:

具体反应方程式为:



NZVI 具有一定的吸附能力, 驱动 NO_3^- 吸附到

表面被还原。但由于 NZVI 易团聚又易被氧化, 故利用率往往不高。NZVI/BC 与单纯的 NZVI 相比,

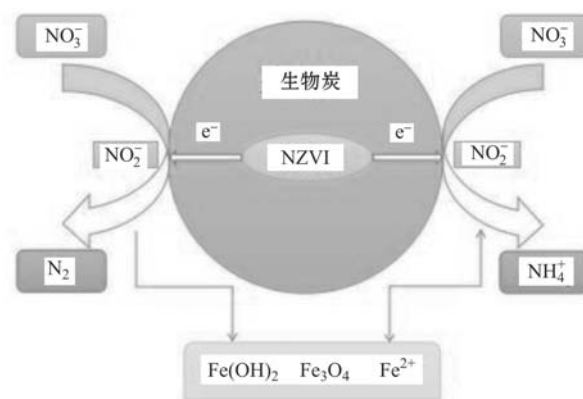


图 10 NZVI/BC 还原硝氮的原理图

Fig. 10 Conceptual processes during nitrate reduction by NZVI/BC

之所以能提高硝态氮的去除率,是因为 BC 作为支撑分散材料,具有大的比表面积。从 SEM 图上也可以清楚看到,BC 内部含有非常多的孔径,可以为 NZVI 提供大量的附着位点。加入 BC 之后,NZVI 就会比较均匀地附着在炭颗粒表面,减少了 NZVI 的团聚,从而增大其分散程度。与单纯的 NZVI 相比,NZVI/BC 在单位时间内,会有更多的铁与 NO_3^- 接触,从而可实现迅速且大量还原 NO_3^- 的目的。在 NZVI 与 NO_3^- 反应的过程中,会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 Fe_3O_4 等产物,并可能会附着在 NZVI 表面,从而阻止反应的进一步进行。酸性条件之所以有利于硝态氮的还原,是这些产物可以不断被酸溶解,反应界面可以不断更新。添加 BC 也能够达到这一效果,可能有两方面的原因:一方面是,NZVI 本身分散得比较好,从而避免 NZVI 被沉淀所包裹;另一方面是,BC 比表面积较大,可以吸附部分沉淀,为产物提供一些附着位点。

负载于 BC 之后,溶液中可以形成无数个微小的原电池,其中,铁作负极,炭作阳极,溶液中还原 NO_3^- 的过程也被认为是微电解作用。反应过程中,铁作为电子供体不断被腐蚀,硝态氮则作为电子受体被还原,最终生成氮气和氨氮。铁提供电子之后,会生成 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_3O_4 和铁的羟基氧化物。此外,部分活性较强的 NZVI 还可以少量地与水反应,生成 Fe^{2+} 和 H_2 (付明庆, 2012)。这些物质具有一定的还原能力,可以参与 NO_3^- 的还原。研究表明,NZVI 还原 NO_3^- 的初期,pH 值会迅速上升,随后有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_3O_4 等产物会随之生成,并形成一种氧化膜堆积在铁表面。这种氧化膜可以对电子传递起到一种促进作用,使 NO_3^- 在铁表面得到电子被还原(Nurmi *et al.*, 2005)。 NO_3^- 的还原产物有氨氮和氮气。从亚硝氮的变化曲线可以看出,亚硝氮是一种中间产物。随着反应的进行,最后溶液中不再有亚硝氮。不过,有部分文献指出,在这一还原过程中,可能会产生少量的 N_2O 。

3 结论

(1) XRD 图谱可以证明,NZVI/BC 是由 NZVI 和 BC 组成。SEM 图谱可以看出,负载后的材料,NZVI 分散附着在 BC 表面,大大降低了团聚堆积的可能性。

(2) 在相同条件下,反应 2 h,NZVI 对 NO_3^- 的去除率为 75%,而 NZVI/BC 对 NO_3^- 的去除率为 96%。可见,NZVI/BC 能够克服 NZVI 易团聚易氧化的缺陷,体现出明显的优势。

(3) 溶液 pH 值是影响 NZVI 去除效果的重要因素。NZVI 仅在低 pH 值下对 NO_3^- 有良好的去除率,而 NZVI/BC 中性和弱碱性条件也有较高去除率。其中,在 pH=7 的条件下,2 h 去除率为 96%,在 pH=8 的条件下,2 h 去除率为 87%。负载比也会影响 NZVI/BC 对硝氮的去除效果,本研究中,铁/炭比为 1:1 的材料 2 h 去除率在 95% 左右,且生成的氨氮量也相对较少,约为 53%。通过对投加量及初始浓度的研究还发现,当铁/氮质量比高于 20:1 时,NZVI/BC 对硝态氮的去除率可以达到 95% 以上。随着反应的进行,总氮含量是逐步减少的,50% 左右的硝氮最终转化为氨氮,剩下的转化为氮气。

References

- Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, *et al.* 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 41(8): 1307~1314.
- Costa J L, Massone H, Martinez D, *et al.* 2002. Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone[J]. *Agricultural Water Management*, 57: 33~47.
- Crane R A and Scott T B. 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology[J]. *Journal of Hazardous materials*, 211: 112~125.
- Dai Jing and Liu Yangsheng. 2013. Review of research on the properties of biochar and its applications in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 44(6): 1520~1525(in Chinese with English abstract).
- Fu Mingqing. 2012. Study on removal of nitrate by nanoscale iron and supported nanoscale iron reduction process[D]. Shenyang Jianzhu University(in Chinese with English abstract).
- Gogate P R and Pandit A B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions[J]. *Advances in Environmental Research*, 8(3~4): 501~551.
- Goh P S, Ng B C, Lau W J, *et al.* 2015. Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment[J]. *Separation and Purification Reviews*, 44(3): 216~249.
- Huang Y H and Zhang T C. 2002. Kinetics of nitrate reduction by iron

- at near neutral pH[J]. *Environment Engineering*, 128(7): 604~611.
- Huang Y H and Zhang T C. 2004. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder[J]. *Water Research*, 38(11): 2 631~2 642.
- Jan M S, Maaxen V, Alberin H J, *et al.* 1999. Nitrate in drinking waters and risk of childhood diabetes in the Netherlands[J]. *Diabetes Care*, 22(10): 1 750.
- Krulthof J C, van Benekom C A, Dierx H A L, *et al.* 1988. Nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone filtration[J]. *Wat. Supply*, 6: 207~217.
- Li Bin. 2013. Technology research of graphene supported nanometer iron removal of nitrate nitrogen in groundwater[D]. Chang' an University (in Chinese with English abstract).
- Li F, Vipulanandan C and Mohanty K K. 2003. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene[J]. *Colloids and surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, 223(1): 103~112.
- Li P J, Lin K R, Fang Z H, *et al.* 2017. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 151: 21~33.
- Li Tielong, Kang Haiyan, Liu Haishui, *et al.* 2006. Preparation of nanoscale iron for reduction of nitrate product and mechanisms[J]. *Environmental Chemistry*, 25(3): 294~296 (in Chinese with English abstract).
- Luo J H, Song J Y, Liu J Y, *et al.* 2014. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at powered zero-valent iron/activated carbon interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 435: 21~25.
- Nurmi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, *et al.* 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1 221~1 230.
- Sandor J, Kiss I, Farkas O, *et al.* 2001. Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: ecological study on small area inequalities[J]. *European Journal Epidemiology*, 17: 443~447.
- Shinogi Y, Yoshida H, Koizumi T, *et al.* 2003. Basic characteristics of low-temperature carbon products from waste sludge[J]. *Advances in Environmental Research*, 7(3): 661~665.
- Spalding R F and Exner M E. 1993. Occurrence of nitrate in groundwater—a review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 22: 392~402.
- Wang Y, Lin Y X, Chiu P C, *et al.* 2015. Phosphorus release behaviors of poultry litter biochar as a soil amendment[J]. *The Science of the Total Environment*, 512~513: 454~463.
- Xue Chong. 2015. Removal of organic pollutants by using biochar supported nanoscale zerovalent iron[D]. Suzhou University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Yang G C C and Lee H L. 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways[J]. *Water Research*, 39: 884~894.
- Zhou S T. 1987. The petrochemical study of the Archean banded iron deposit in Anshan-Benxi district, Liaoning Province[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 16: 139~153.

附中文参考文献

- 戴 静, 刘阳生. 2013. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. *土壤通报*, 44(6): 1 520~1 525.
- 付明庆. 2012. 纳米铁及负载型纳米铁去除硝酸盐的试验研究[D]. 沈阳建筑大学硕士学位论文.
- 李 斌. 2013. 石墨烯负载纳米铁去除地下水中硝酸盐氮的技术研究[D]. 长安大学硕士学位论文.
- 李铁龙, 康海彦, 刘海水, 等. 2006. 纳米铁的制备及其还原硝酸盐氮的产物与机理[J]. *环境化学*, 25(3): 294~296.
- 薛 崇. 2015. 生物炭负载纳米零价铁对有机污染物的去除研究[D]. 苏州科技学院硕士学位论文.