

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0053 - 06

## 纳米铁还原脱氮动力学及其影响因素

黄园英<sup>1</sup>, 秦臻<sup>2</sup>, 刘丹丹<sup>3</sup>, 王晓春<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 陕西省地质调查院, 陕西 西安 710054;  
3. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083)

**摘要:** 饮用水中硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )对人体健康有危害。为了去除水溶液中 $\text{NO}_3^-$ , 在实验室制得纳米铁颗粒。它的粒径为20~40 nm, 比表面积(BET)为49.16  $\text{m}^2/\text{g}$ 。本研究通过批实验考察了纳米铁对 $\text{NO}_3^-$ 还原脱氮动力学性质和影响因素, 如反应pH、纳米铁投加量和 $\text{NO}_3^-$ 起始浓度。实验结果表明, pH越低越有利于 $\text{NO}_3^-$ 还原。在一定范围内,  $\text{NO}_3^-$ 还原速率随纳米铁投加量增加而增大, 而随 $\text{NO}_3^-$ 起始浓度升高而降低, 反应遵循一级反应动力学方程, 表面吸附和氧化还原反应是纳米铁对 $\text{NO}_3^-$ 脱氮的主要去除机理。纳米铁对 $\text{NO}_3^-$ 还原过程中可能反应的途径进行了讨论,  $\text{NO}_3^-$ 还原产物取决于反应条件。在本研究条件下, 纳米铁对 $\text{NO}_3^-$ 脱氮的最终产物主要为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 而不是 $\text{N}_2$ , 必须进行更多的研究来解决这一问题。

**关键词:** 纳米铁; 硝酸盐; 去除率; 脱氮

中图分类号: O614.811; O612.5; O643

文献标识码: A

## Kinetics and Effect Factors of Reductive Denitrification with Nanoscale Zero-valent Iron

HUANG Yuan-ying<sup>1</sup>, QIN Zhen<sup>2</sup>, LIU Dan-dan<sup>3</sup>, WANG Xiao-chun<sup>1</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Shannxi Province Geological Survey, Xi'an 710054, China;

3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Nitrate in drinking water is a harmful component to human health. Nanoscale zero-valent iron (NZVI) with 20~40 nm size and Brunauer Emmett Teller (BET) surface area of 49.16  $\text{m}^2/\text{g}$  was synthesized in the laboratory for removal of nitrate from water. Batch experiments were conducted to investigate the denitrification kinetics of NZVI and the factors affecting the denitrification of nitrate such as pH, NZVI dosage as well as the initial nitrate concentration. Experimental results suggest that the low pH value is more favorable for nitrate reduction. Additional, the test results also showed that in certain limits the reduction rate of nitrate increased with increase of NZVI dosage and decreased with increase of initial concentration of nitrate. The dynamics equation for the pseudo first order reaction was obeyed. Surface adsorption and redox reaction were the principal removal mechanism during the denitrification of nitrate by NZVI. Possible reaction ways for nitrate reduction by NZVI were also discussed. The products from nitrate reduction depended upon the reaction condition. Under the condition of this study, the final product from nitrate reduction did not  $\text{N}_2$  but  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ . More studies should be conducted to prevent or solve this problem.

**Key words:** nanoscale zero-valent iron; nitrate; removal rate; denitrification

收稿日期: 2010-04-15; 修订日期: 2010-12-10

基金项目: 国土资源部公益行业科研专项资助(200911015-05); 水体污染控制与治理科技重大专项资助(2009ZX07424-002); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(201012CSJ02)

作者简介: 黄园英(1978-), 女, 江西临川人, 副研究员, 从事水中污染物监测与治理技术研究。E-mail: yuanyinghuang304@163.com。

世界许多国家的地下水和地表水都受到硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )污染,其形成原因较多且复杂,如农业施肥、动物粪便、动物尸体腐烂以及工业废水。虽然 $\text{NO}_3^-$ 并没有毒,但 $\text{NO}_3^-$ 被还原成 $\text{NO}_2^-$ 将危害人体健康,会导致败血症、肝病,甚至致癌<sup>[1]</sup>。2006年,我国饮用水水质标准中规定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度不得超过10 mg/L,地下水水源 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度不得超过20 mg/L。

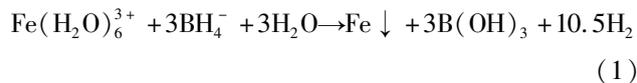
目前,用于地表水中 $\text{NO}_3^-$ 去除方法包括离子交换法、反渗透、生物法和化学还原法。离子交换法和反渗透在进行反复再生过程中,将产生二次污染。生物法对操作管理要求较高,并且必须保证有足够的碳源供给。与离子交换法、反渗透和生物法相比,化学还原法具有反应迅速、无二次污染、操作简便、适于小型及分散处理的优势<sup>[2-3]</sup>。20世纪90年代以来许多研究者开始利用零价铁作为还原剂进行化学反硝化的研究<sup>[2-7]</sup>。Flis<sup>[8]</sup>报道了在一定的试验条件下,零价铁( $\text{Fe}^0$ )可将 $\text{NO}_3^-$ 还原成 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{N}_2$ 或 $\text{NH}_3$ 。Siantar等<sup>[9]</sup>研究表明,在厌氧条件下,pH=7时,74~147  $\mu\text{m}$  (100~200目)的 $\text{Fe}^0$ 将起始浓度为56.6 mg/L的 $\text{NO}_3^-$ 在14 min内还原生成 $\text{NO}_2^-$ 。由于 $\text{Fe}^0$ 具有较强的还原性,能够去除环境中的多种污染物,因此利用其进行地下水污染修复的研究已成为近年来较为关注的方向。纳米铁由于粒径小(1~100 nm),比表面积大,表面活性强,在污染地下水修复中具有比普通铁粉更独特的优势,是一种新的污染控制技术<sup>[10-14]</sup>。

$\text{Fe}^0$ 对污染物降解的动力学都是以污染物的消失速率来表征<sup>[15]</sup>,脱氮速率受很多实验因素影响,如金属颗粒投加量、pH和 $\text{NO}_3^-$ 起始浓度等。本文采用化学还原法制备纳米铁,通过批实验,主要考察纳米铁脱氮的反应动力学性质和影响脱氮速率快慢的主要因素,最后对脱氮产物和机理进行了探讨。

## 1 材料与方法

### 1.1 纳米铁制备及表征

室温下,磁力搅拌器搅拌条件下,将1.6 mol/L  $\text{NaBH}_4$ 溶液逐滴加入到等体积1.0 mol/L  $\text{FeCl}_3$ 溶液中,待所有的 $\text{NaBH}_4$ 溶液加入完全后,继续反应10 min,便可获得纳米铁颗粒<sup>[16]</sup>,方程式(1)列出了 $\text{Fe}^{3+}$ 被还原的过程:



通过上述反应,获得的黑色铁颗粒分别用大量的去

氧去离子水和无水乙醇至少洗3遍,于100~105  $^\circ\text{C}$ 烘4 h,置于干燥器中保存备用,以上所有操作都在氮气流中进行。用比表面与孔隙度分析仪通过氮气吸附法测得纳米铁颗粒的比表面积。通过扫描电镜(SEM)微型貌图可观察纳米铁颗粒的大小分布特征,见图1。

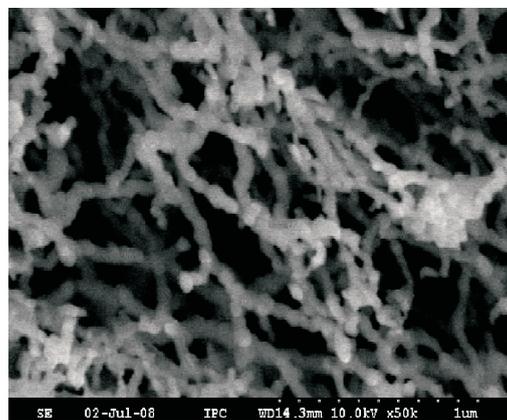


图1 纳米铁的SEM图

Fig. 1 SEM image of the fresh nanoscale iron particles

### 1.2 仪器和主要试剂

DX-600型离子色谱仪(美国戴安公司),S-4300F型扫描电镜(日本日立公司),Autosorb-1型比表面与孔隙度分析仪(美国),SHA-B型数显水浴恒温振荡器(江苏金坛市荣华仪器制造),DHG-9070A型干燥箱(上海一恒科技有限公司),C-MAG HS10型磁力搅拌器(德国IKA公司),TGL-16C型离心机(上海安亭科学仪器厂)。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%)、 $\text{NaBH}_4$ (98%)、 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 均为分析纯,浓 $\text{HCl}$ (优级纯)和无水乙醇(色谱纯)。所有玻璃器皿在使用前均用10%(体积分数,下同)的 $\text{HNO}_3$ 浸泡48 h,分别用自来水和去离子水冲洗数次。

### 1.3 纳米铁脱氮批实验

0.2 g新鲜合成的纳米铁加入250 mL硼酸玻璃瓶中, $\text{NO}_3^-$ 起始浓度分别为50、100和200 mg/L,反应液体积为100 mL,拧紧瓶盖,反应过程不调节体系的pH和溶解氧。同时在另一反应瓶中不加入纳米铁作为控制样,将反应瓶置于(20±1)  $^\circ\text{C}$ 水浴振荡器中,振荡速率为100 r/min,在选定的时间间隔取上层清液,经离心机以12000 r/min转速离心5 min,将样品用0.45  $\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤,留待分析。 $\text{NO}_3^-$ 浓度通过离子色谱仪测定, $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 方法检出限分别为0.08 mg/L和0.01 mg/L。 $\text{NH}_4^+$ 浓度利用纳氏试剂光度法

进行测定,方法检出限为 0.025 mg/L。控制样中  $\text{NO}_3^-$  浓度基本不发生变化,表明反应瓶对  $\text{NO}_3^-$  的吸附可不予考虑。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米铁颗粒的特征

由图 1 可以看出,合成的纳米铁颗粒直径范围为 20 ~ 40 nm,主要以颗粒状和线状存在,并且形成网状结构,中间留有大量的空隙,表明在纳米铁合成过程中,无水乙醇对抑制纳米铁颗粒团聚具有明显的分散效果,因而有利于大幅度提高纳米铁颗粒的比表面积。实验室合成制备的纳米铁颗粒比表面积为 49.16  $\text{m}^2/\text{g}$ ,比市面上购买的微米级铁颗粒的比表面积高 1 ~ 2 个数量级。

### 2.2 纳米铁用于硝酸盐的去除

为了研究纳米铁脱氮动力学过程,0.2 g 纳米铁对起始浓度为 100 mg/L 的  $\text{NO}_3^-$  脱氮结果见图 2。图 2 表明,随着反应时间增加,纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  的去除率逐渐增大,反应 90 min 时,水溶液中  $\text{NO}_3^-$  去除率高达 86%,上层清液中  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度为 3.5 mg/L,远低于我国饮用水中的限量标准 (< 10 mg/L)。

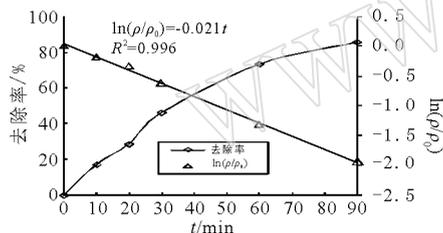


图 2 纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  的去除率与时间关系

Fig. 2 The relationship between the removal ratio of  $\text{NO}_3^-$  and reaction time with metal-to-solution ratio of 0.2 g/100 mL

固液比为 0.2 g/100 mL。

准一级反应速率可通过  $\text{NO}_3^-$  浓度 ( $[\text{NO}_3^-]$ ) 随反应时间 ( $t$ ) 变化关系来表示,见方程式(2):

$$r = \frac{-d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{NO}_3^-] \quad (2)$$

式中,  $k_{\text{obs}}$  为准一级表观反应速率常数,作  $\ln \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0} - t$  关系图,并通过线性相关分析表明其为直线,相关系数  $R^2 = 0.996$ ,该斜率即为  $k_{\text{obs}}$ ,线性关系如方程式(3),通过该方程可计算出半衰期  $t_{1/2}$  (溶液中  $\text{NO}_3^-$  浓度为起始

浓度一半时所需要的反应时间)。

$$\ln \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0} = -k_{\text{obs}} t \quad (3)$$

作  $\ln \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0} - t$  曲线(见图 2),得出该反应条件

下纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  去除的动力学方程:

$$\ln(\rho/\rho_0) = -0.021t$$

式中,  $\rho$  表示在  $t$  时刻反应液中  $\text{NO}_3^-$  浓度;  $\rho_0$  为  $\text{NO}_3^-$  起始浓度 (100 mg/L); 表观反应速率常数  $k_{\text{obs}} = 0.021 \text{ min}^{-1}$ , 半衰期  $t_{1/2} = \ln(\rho/\rho_0)/k_{\text{obs}} = 33 \text{ min}$ ; 相关系数  $R^2 = 0.996$ , 即符合准一级反应动力学方程。将  $k_{\text{obs}}$  标准化到 Fe 表面积浓度  $1 \text{ m}^2/\text{mL}$  的状态下, 得出  $\text{NO}_3^-$  标准化比表面积速率常数  $k_{\text{SA}}$  为  $0.214 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。

### 2.3 纳米铁投加量的影响

由于纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  的脱氮反应主要发生在金属表面,所以纳米铁表面的反应点位对反应速率有直接影响。本文通过改变纳米铁的投加量来研究纳米铁比表面积对  $\text{NO}_3^-$  还原动力学速率的影响。4 个反应瓶中纳米铁投加量分别为 0.1 g、0.2 g、0.5 g、0.7 g,其他基准条件相同,结果见图 3。由图 3 可知,当反应时间为 30 min 时,0.5 g 纳米铁体系中  $\text{NO}_3^-$  的去除率为 86%,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度为 3.3 mg/L, 低于我国生活饮用水的标准 (< 10 mg/L), 此时 0.1 g 纳米铁体系对  $\text{NO}_3^-$  的去除率为 30.8%, 而 0.7 g 纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  的去除率为 94%, 即 0.7 g 纳米铁体系中  $\text{NO}_3^-$  的脱氮速率是 0.1 g 体系的 3 倍。

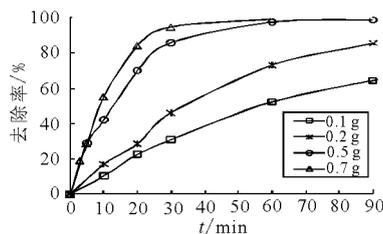


图 3 纳米铁投加量对  $\text{NO}_3^-$  去除率的影响

Fig. 3 The effect of nanoscale zero-valent iron dosage on the removal rate of  $\text{NO}_3^-$

通过对不同投加量作  $\ln(\rho/\rho_0) - t$  曲线,由此获得对应的准一级反应动力学常数  $k_{\text{obs}}$  与纳米铁投加量的关系图(见图 4)。由图 4 可知,在一定投加量范围内,随着纳米铁投加量的增加,其对  $\text{NO}_3^-$  脱氮速率也逐渐增大,且它们之间呈线性正相关,相关系数  $R^2 =$

0.990。这是由于随着溶液中 Fe 颗粒的浓度增加,即提供了更多的 Fe 颗粒活性反应位,从而更有利于增加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Fe 碰撞的几率。当 m(Fe)/m(N) 质量比值较大时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 的浓度相对较低,纳米铁浓度较大,吸附性能较强,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 迅速被吸附到纳米铁颗粒表面的反应位及非反应位上,大幅度提高了脱氮速率,反应主要为吸附和氧化还原过程。而当 m(Fe)/m(N) 质量比值较小时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度相对较高,纳米铁的吸附性能较低,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 主要通过氧化还原作用被去除。

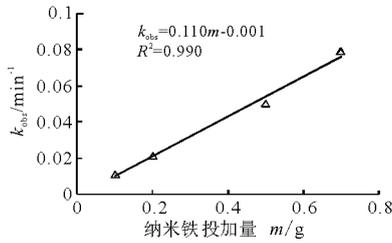


图4 纳米铁投加量对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除反应速率常数的影响

Fig. 4 The effect of nanoscale zero-valent iron dosage on kinetic constants of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal rate

### 2.4 pH 的影响

为了调查溶液起始时 pH 对纳米铁去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 速率的影响,根据实验要求,分别用 1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液来调节反应液起始的 pH 值,其他条件不变。图 5 显示了在不同 pH 值时纳米铁脱氮过程。

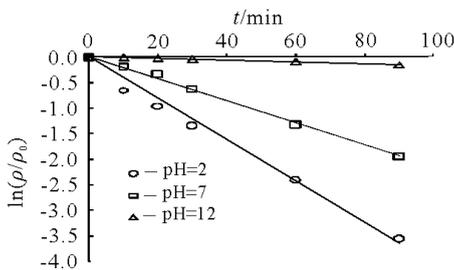


图5 pH 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除率影响

Fig. 5 The effect of pH on NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal rate

pH = 2 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.040t, R^2 = 0.986$ ;  
pH = 7 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.021t, R^2 = 0.996$ ;  
pH = 12 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.001t, R^2 = 0.978$ 。

由  $\ln(\rho/\rho_0) - t$  线性回归可知,当 pH = 2 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的脱氮速率最快,即准一级反应动力学常数  $k_{obs}$  最大,为  $0.040 \text{ min}^{-1}$ ,这是由于在酸性条件下,有利于 Fe 的腐蚀,产生更多的化学反应位;而 pH = 12 时,  $k_{obs}$  最小

为  $0.001 \text{ min}^{-1}$ ,比 pH = 2 时脱氮速率低 1~2 个数量级,这是由于在碱性条件下,容易在 Fe 的表面形成 Fe(OH)<sub>2</sub> 或 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀,阻碍反应的进行。这与大多数学者的研究结果是一致的<sup>[17-18]</sup>。另外 3 个 pH 条件下,获得的线性相关系数  $R^2 \geq 0.989$ ,更有力地表明纳米铁对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除是遵循准一级动力学方程。

### 2.5 硝酸盐起始浓度的影响

实验考察了 3 个 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 起始浓度 (50、100、200 mg/L) 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 脱氮速率的影响,其他基准条件相同,结果见图 6。

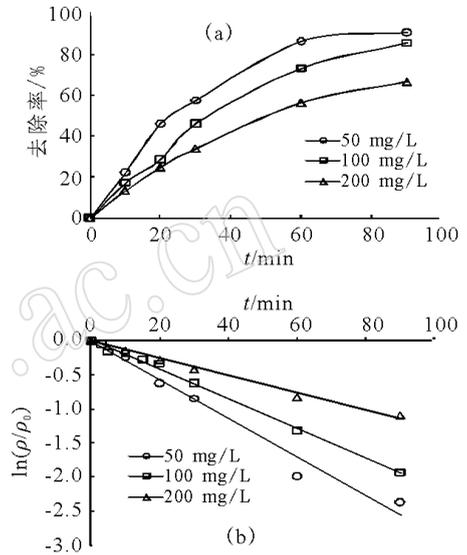


图6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 起始浓度对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除率影响

Fig. 6 The effect of initial nitrate concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on its removal ratio

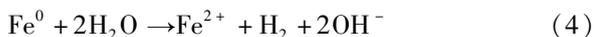
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 起始浓度 50 mg/L 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.028t, R^2 = 0.973$ ;  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 起始浓度 100 mg/L 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.021t, R^2 = 0.996$ ;  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 起始浓度 200 mg/L 时:  $\ln(\rho/\rho_0) = -0.012t, R^2 = 0.989$ 。

纳米铁对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除率随时间变化的关系见图 6a, 为了避免由于腐蚀引起的 Fe 浓度变化对反应动力学的影响,所以 Fe 的投加量 (2 g/L) 远超过 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 完全被脱氮时需要的化学量。由图 6a 可知,纳米铁对不同起始浓度的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 表现出相似的反应趋势,随着反应时间增加,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 脱氮速率逐渐增大。通过作  $\ln(\rho/\rho_0) - t$  曲线(图 6b),表明在纳米铁投加量相同时,随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的起始浓度增加,其脱氮速率反而降低。这是由于纳米铁的质量一定,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度越高,溶液中 m(Fe)/m(N) 质量比值越小,纳米铁实际过量程度越低,因而

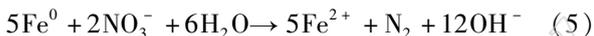
速率常数降低。这一结果与 Wang 等<sup>[19]</sup> 和李海莹等<sup>[20]</sup> 的结论是一致的。而 Yang 等<sup>[17]</sup> 发现当  $m(\text{Fe})/m(\text{N})$  质量比值不同, 反应的动力学方程不同, 在相同的纳米铁投加量时, 反应速率随  $\text{NO}_3^-$  初始浓度的增加而增加。当 Fe 投加量高于 40 g/L 时, Choe 等<sup>[6]</sup> 研究表明纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  的脱氮过程遵循零级反应方程, 反应速率  $k_{\text{obs}}$  为一常数, 与  $\text{NO}_3^-$  的起始浓度无关。

### 3 脱氮途径及机理探讨

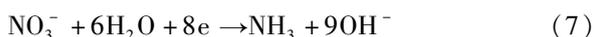
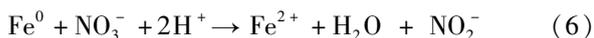
$\text{Fe}^0$  在水溶液中, 很容易被氧化成  $\text{Fe}^{2+}$ , 在厌氧条件下,  $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$  体系发生的腐蚀过程可通过反应式(4)进行描述:



$\text{Fe}^0$  金属与其在液态溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化还原对 ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ ) 标准电极电位为  $-0.440 \text{ V}$ , 这表明  $\text{Fe}^0$  相对于易被还原的物质如  $\text{H}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{O}_2$  来说是一个较强的还原剂<sup>[21]</sup>。在  $\text{Fe} - \text{NO}_3^-$  体系中,  $\text{Fe}^0$  失去电子, 作为还原剂, 而  $\text{NO}_3^-$  得到电子, 作为氧化剂, 按反应式(5)发生反应:



$\text{NO}_3^-$  被还原所获得的电子一定是直接来自于  $\text{Fe}^0$  或者 Fe 的腐蚀产物 ( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2$ )。从热力学角度,  $\text{Fe}^0$  失去电子生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 和  $\text{NO}_3^-$  被还原成  $\text{N}_2$  都是可行的, 因此  $\text{Fe}^0$  完全可以将  $\text{NO}_3^-$  还原, 而  $\text{NO}_3^-$  被还原后的产物则由反应条件决定, 可以是  $\text{N}_2$  [方程式(5)] 或  $\text{NO}_2^-$  [方程式(6)] 或者是  $\text{NH}_3$  [方程式(7)]<sup>[8]</sup>。



李铁龙等<sup>[22]</sup> 认为  $\text{NO}_3^-$  脱氮过程以吸附和氧化还原为主, 反应的主要产物为氨氮 (占 90%), 反应路径为  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ , 这与 Cheng 等<sup>[4]</sup>、Huang 等<sup>[5]</sup>、Agrawal 等<sup>[23]</sup> 提出的 Fe 与  $\text{NO}_3^-$  反应的最终产物主要为  $\text{NH}_4^+$  的观点一致。Choe 等<sup>[6]</sup> 报道在无 pH 控制的封闭厌氧体系中, 纳米铁可以将  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{N}_2$ , 反应后的水中几乎没有其他中间产物和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。而 Yang 等<sup>[17]</sup> 在  $\text{pH} \leq 4$  的条件下使用纳米铁还原  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的研究中发现还原终产物以氨氮为主, 可能有部分  $\text{N}_2$  生成。廖娣劫等<sup>[14]</sup> 在溶液起始  $\text{pH} = 7$  的条件下也得到了相同的试验结果。

针对许多学者对零价铁用于  $\text{NO}_3^-$  脱氮后最终产物的种类存在分歧的现状, 本研究在中性、无需 pH 和

溶解氧控制的条件下, 利用自制纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  脱氮还原产物进行了跟踪测定, 并计算了实验过程中总 N (为  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  之和)。图 7 结果表明, 随着反应时间逐渐增加, 反应液中  $\text{NO}_3^-$  浓度不断降低, 同时检测到  $\text{NH}_4^+$  浓度随之逐渐增加, 并伴有少量的  $\text{NO}_2^-$  产生。当反应液中  $\text{NO}_3^-$  被完全还原后, 此时  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  占总 N 的 97%,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  占 2%, 即纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  脱氮的最终产物主要为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , 并有少量的  $\text{NO}_2^-$  产生, 这与李铁龙<sup>[22]</sup> 等得出的结论是相同的。在整个实验过程中, 总 N 占起始 N 质量浓度为 88% ~ 112%, 即氮平衡误差为  $\pm 12\%$ , 这可能是由于分析测试误差引起的。

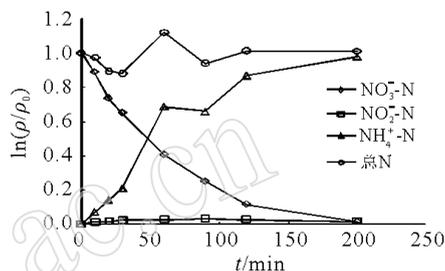


图7 纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  脱氮产物和总 N 的质量平衡

Fig. 7 Reductive denitrification of nitrate by nanoscale zero-valent iron and mass balance of total N

### 4 结语

纳米铁因具有高反应活性, 所以在  $\text{NO}_3^-$  脱氮过程中, 无需调控 pH 值和溶解氧即可与  $\text{NO}_3^-$  迅速反应, 且在酸性条件下脱氮速率更快,  $\text{pH} = 2$  时, 1 h 之内,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  去除率可达到 90% 以上。在一定质量范围内, 纳米铁投加量与  $\text{NO}_3^-$  脱氮速率呈线性正相关。当纳米铁投加量相同, 脱氮速率随着  $\text{NO}_3^-$  的起始浓度增加而降低。纳米铁对  $\text{NO}_3^-$  脱氮反应遵循准一级动力学方程, 当  $\text{NO}_3^-$  起始浓度为 100 mg/L, 中性条件下, 标准化的反应速率常数  $k_{\text{SA}}$  为  $0.214 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ , 最终产物主要为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  (占 97%), 而不是无毒的  $\text{N}_2$ , 在实际应用中需要后续处理去除  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , 因此今后必须进行更多的研究来解决这一问题。

### 5 参考文献

- [1] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron [J]. *Water Research*, 1998, 32(8): 2257 - 2264.

- [2] 陈少颖,武晓峰. 地下水中硝酸盐氮污染修复技术综述 [J]. 灌溉排水学报, 2009, 28(3): 124 - 127.
- [3] Fan X M, Guan X H, Ma J, Ai H. Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(8): 1028 - 1035.
- [4] Cheng I F, Muftikian R, Fernando Q, Korte N. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(11): 2689 - 2695.
- [5] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron [J]. *Water Research*, 1998, 32(8): 2257 - 2264.
- [6] Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1307 - 1311.
- [7] 张珍,郝志伟,刘文莉,徐新华. 零价铁对重金属和硝酸根的同时去除研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 775 - 779.
- [8] Flis J. Stress corrosion cracking of structural steels in nitrate solutions [M]// Flis J, ed. Corrosion of metals and hydrogen-related phenomena. Materials Science Monograph. Amsterdam; Elsevier. 1991: 57 - 94.
- [9] Siantar D, Schreier C G, Chou C S, Reinhard M. Treatment of 1, 2-dibromo-3-chloropropane and nitrate contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts [J]. *Water Research*, 1996, 30(10): 2315 - 2322.
- [10] Wang C B, Zhang W X. Nanoscale metal particles for dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(7): 2154 - 2156.
- [11] Kanel S R, Manning B, Charlet L, Choi H. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1291 - 1298.
- [12] Yuan C, Lien H L. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2006, 41(2): 210 - 215.
- [13] Lien H L, Jhuo Y S, Chen L H. Effect of heavy metals on dechlorination of carbon tetrachloride by iron nanoparticles [J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(1): 21 - 29.
- [14] 廖娣劫,杨琦,尚海涛. 纳米铁去除水中硝酸盐的动力学研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 985 - 989.
- [15] Tratnyek P G, Johnson T L, Scherer M M. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2634 - 2640.
- [16] Zhang W X, Wang C B, Lien H L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles [J]. *Catalysis Today*, 1998, 40: 387 - 395.
- [17] Yang G C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 884 - 894.
- [18] Zhang H, Jin Z H, Han L, Qin C H. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate [J]. *Transactions of Non ferrous Metals Society of China*, 2006, 16(S1): 345 - 349.
- [19] Wang W, Jin Z H, Li T L, Zhang H, Gao S. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1396 - 1404.
- [20] 李海莹,王薇,金朝辉,张环,宣晓梅,李铁龙. 纳米铁的制备及其对地下水脱硝效果的研究 [J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2006, 39(1): 8 - 13.
- [21] Schlicker O, Ebert M, Fruth M, Weidner M, Wüst W, Dahmke A. Degradation of TCE with iron: The role of competing chromate and nitrate reduction [J]. *Ground Water*, 2000, 38(3): 403 - 409.
- [22] 李铁龙,康海彦,刘海水,刘振英,王薇,金朝晖. 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, 2006, 25(3): 294 - 296.
- [23] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 153 - 160.