

纳米铁的制备及对地下水中硝酸盐去除研究

金朝晖¹ 李海莹¹ 王薇¹ 张环¹ 康海燕¹

南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071

摘要 本文采用液相还原法制备出纳米粒子, 粒径 80nm 左右, 主要成分为 α -Fe。试验研究了该粒子对不同浓度模拟污染地下水的脱硝效果及反应动力学。结果表明, 自制纳米铁具有极高的活性, 在无氧环境中, 室温、中性条件下即可与 NO_3^- 迅速反应。当模拟水样的 NO_3^- -N 初始浓度为 30,50,80,120mg/L, 纳米铁用量为 4g/L 时, 剧烈振荡反应 (250rpm) 30min, 即可获得 90% 以上的脱硝率。反应符合一级动力学方程, 可描述为准一级反应。

关键词 纳米铁 硝酸盐 脱硝

STUDY ON DENITRIFICATION BY SYNTHESIZING NANOSCALE
ZERO-VALENT IRON

Jin Zhaohui¹ Li Haiying² Wang Wei³ Zhang Huan⁴ Kang Haiyan⁵

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071,
China)

Abstract : The study on reduction of nitrate by synthesizing nanoscale iron particles was reported. The nanoscale iron particles with a diameter about 80nm have high surface energies, removed mostly 30,50,80,120 mg-N/L of nitrate within a period of 30 min. Kinetics analysis from batch studies revealed that the reduction reaction with nanoscale iron appeared to be a pseudo first-order.

Key words : nanoscale iron nitrate reduction

1 引言

随着农药、化肥的广泛施用, 大量未被农作物吸收的氮素经微生物硝化作用后以硝态氮形式进入土体和地下水造成污染, 成为一个不可忽视的环境问题。零价铁能够还原去除水环境中多种污染在实际应用中受到很大限制, 特别是对于已经扩散到土壤和地下水中污染物, 更显力不从心。

研究表明, 当常态物质被加工到纳米尺度时会出现奇异的表面效应、体积效应和量子效应, 其

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477019), 教育部南开大学、天津大学可见合作项目

作者简介: 金朝晖 (1946-) 河北泊头人, 男, 教授, 博士生导师, 从事环境科学—环境污染与控制研究。022—23504302 Email:jinzh@nankai.edu.cn

很多理化性质都会发生显著变化, 纳米材料因此具备许多特殊性能而备受关注。与普通市售铁粉相比, 纳米铁具有大得多的比表面积和极高的表面活性, 又因粒径极小, 可以被直接注入污染场所, 因而在地下水修复中具有独特的优势。以纳米铁为净水剂进行水污染修复的研究国外已有开展^[9-13], 但在国内尚不多见。研究显示, 纳米铁粒子对水中无机盐^[10]、有机物^[11]、重金属^[13]类污染物都有很好的去除效果。特有的优势和广泛的去污净水能力使纳米铁在修复地下水方面具有很好的应用前景。

本实验采用液相还原法制备出纳米铁粒子, 并研究了其对不同初始浓度的 NO_3^- -N 的去除效果、反应产物及反应动力学。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

药品: KNO_3 (A.R), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A.R), NaOH (A.R), KBH_4 (A.R), 无水乙醇 (A.R), 聚乙二醇 (A.R), 还原铁粉 (200 目)

仪器: DJ1C-100W 电动搅拌器, Forma1025 厌氧操作箱, THZ-82B 气浴恒温振荡器, 752N 型紫外可见分光光度计, Delta-320 系列 pH 计, D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, PHILIPS EM400ST 型透射电镜。

2.2 纳米铁的制备

氮气保护下, 将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5g 聚乙二醇溶于 6mL 水中, 加入 24mL 无水乙醇, 搅拌下滴加 20mL 1M 的 KBH_4 和 1mL 1M NaOH 的混合溶液, 继续搅拌反应 30min。用磁铁分离沉淀, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 在氮气保护下烘干, 即得所需纳米铁粒子。

2.3 铁粉脱硝试验

纳米铁的称量、转移均在无氧环境中进行, 所有容器、溶液在使用前均用氮气吹脱除氧, 溶液转移在氮气保护下使用双针头管完成。

反应均在 250mL 圆底烧瓶中进行, 0.5g 纳米铁加入 125mL 一定浓度的硝酸钾模拟水样, 不调节 pH, 封闭反应瓶, 在室温下于气浴恒温振荡器振荡反应, 转速 250rpm。间隔一定时间在惰气保护下用注射器采样, 样品迅速通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜转移至洁净干燥的小玻璃瓶中收集, 分析测定其中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 的含量。使用普通铁粉 (200 目) 的对比试验亦同时进行。

2.4 水样分析方法

硝酸盐氮: 紫外分光光度法; 亚硝酸盐氮: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 氨氮: 纳氏试剂光度法。

3 结果与讨论

3.1 自制纳米铁的表面分析

样品物相分析采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 K_α 射线, 电流 100mA; 形貌观察和电子能谱分析采用 PHILIPS EM400ST 型透射电镜。

图 1 是自制纳米铁的 TEM 照片。由图 1 中 a-d 可见, 实验室采用液相还原法制的得纳米铁为粒径 80nm 左右的黑色球状粒子。同时发现颗粒有不同程度的粘连, 这是由于磁性纳米粒子受地磁力, 小粒子间的静磁力及表面张力共同作用, 容易发生团聚。

图 2 为所制备纳米粒子样品的 XRD 谱图。在 $30^\circ \sim 90^\circ$ 的 2θ 角度内, 样品在 44.75° 出现明显衍射峰, 对应于体心立方的 α -Fe 的 110 衍射 ($d=0.2027\text{nm}$), 同时还出现了与体心立方的 α -Fe 的 200 衍射 ($d=0.2027\text{nm}$) 接近的 64.88° 衍射, 可知所得到的粒子主要为 α -Fe。

此外, 新制的纳米铁暴露在空气中会打火自燃, 表明其具有很高的活性。

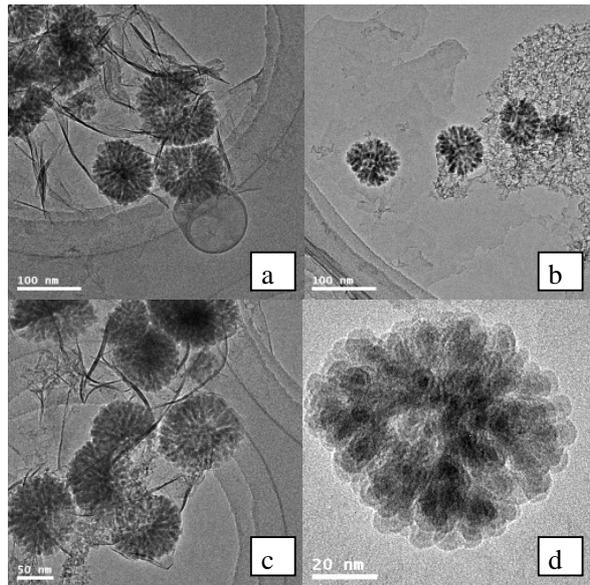


图 1 样品粒子的 TEM 图

Fig 1 TEM microphotographs of nanoparticles

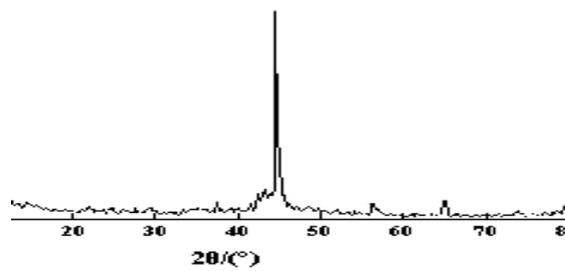


图 2 样品粒子的 XRD 谱图

Fig 2 Patterns of nanoparticles

3.2 与普通铁粉（200 目）去除 NO₃⁻效果比较

试验采用初始浓度为 80 mg-N/L 的硝酸盐溶液，结果如图 3 所示。

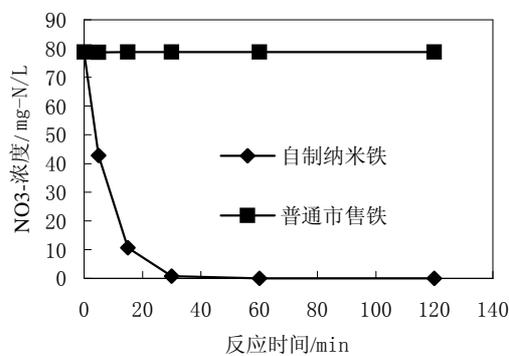


图 3 自制纳米铁与普通市售铁去除 NO₃⁻效果对比

Fig. 3 Comparison of nitrate reduction by synthesizing nanoscale iron particles and commercial iron powders

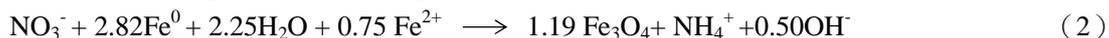
从图 3 可以看出,中性条件下普通铁粉在 120min 内对硝酸盐几乎无去除效果,而使用自制纳米铁粉在 60min 之内即可获得 100% 的去除率。这是由于球形颗粒的比表面积与直径成反比,随着颗粒变小,粒子比表面积显著增大,同时表面原子所占的百分比显著提高,当尺寸达到纳米尺度时,表面原子所占比例由微米尺度时的 1-2% 急剧增长到超过 50%。表面原子比例的增加使纳米粒子的物理化学活性大幅度提高。电镜照片表明,自制纳米铁团簇中有很多孔隙和通道,这将为其与污染物之间提供更多的反应位,大大加强了纳米铁的反应活性。

3.3 与不同初始浓度硝酸盐溶液的反应情况

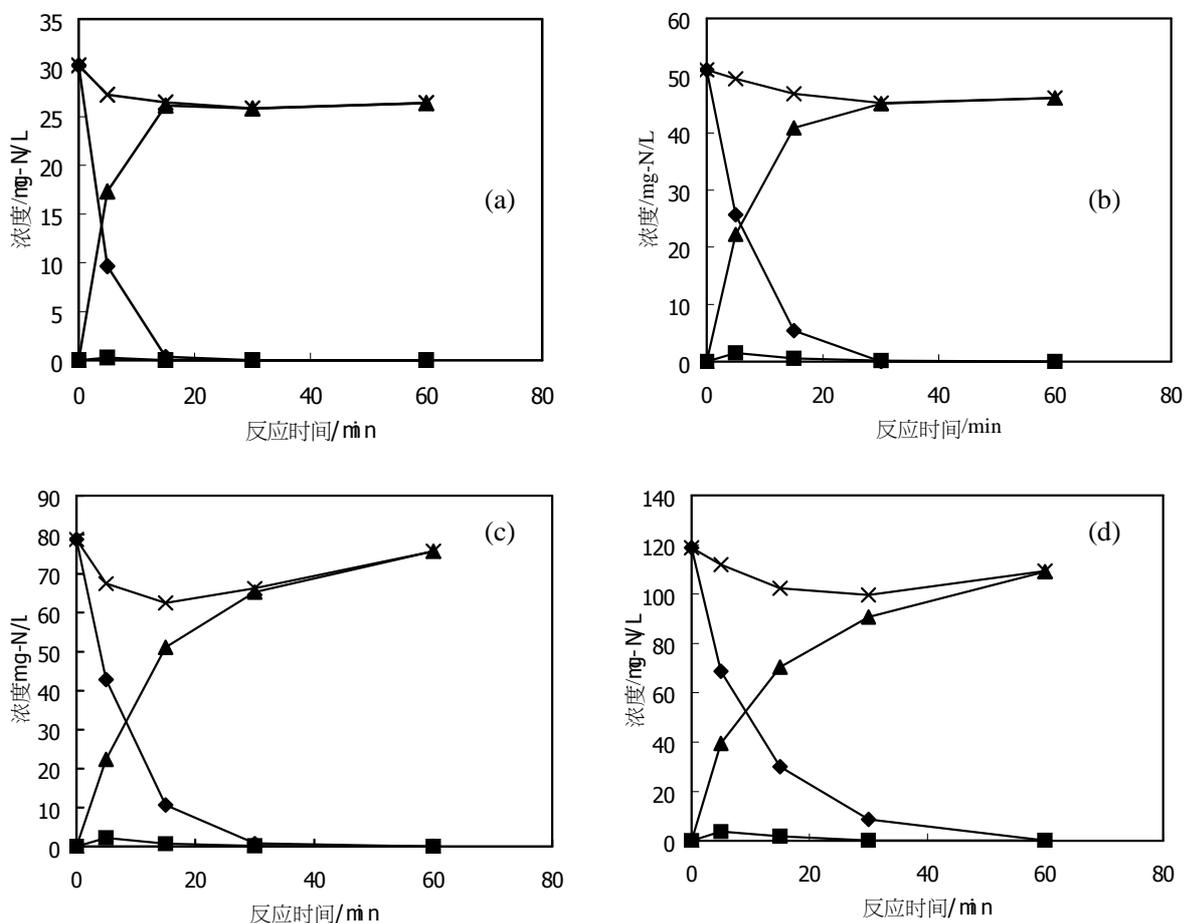
试验考察了初始浓度为 30, 50, 80, 120mg-N/L 的硝酸盐溶液的反应情况,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,纳米铁与不同初始浓度的硝酸盐溶液反应,表现出相似的反应趋势,对试验中不同初始浓度的溶液,均可达到迅速完全的脱硝效果。过程中仅检测到少量亚硝酸盐的产生,并随反应的进行迅速转化为氨氮。

在使用普通金属铁还原硝酸盐的研究中,Francis Cheng^[6],Chin-pao Huang^[7]和 Agrawal^[14]等很多学者指出氨氮是主要的还原终产物;Choe S^[10]等报道在无 pH 控制的封闭厌氧体系中,使用纳米铁还原硝酸盐的终产物几乎全部为氮气;而 Gordon C C^[15]在 pH≤4 的条件下使用纳米铁还原硝酸盐氮的研究中发现还原终产物以氨氮为主,可能有部分氮气生成。本试验的总氮平衡数据表明,合成的纳米铁无氧条件下与硝酸盐氮反应,最终还原产物中氨氮约占 90%,其余部分有可能转化为氮气。根据本试验的结果及相关文献表述,中性环境下纳米铁还原去除硝酸盐的反应有如下四种可能路径:



试验中检测到溶液 pH 值随反应进行而增大,30min 后测定各溶液 pH 值均在 9-10 之间。



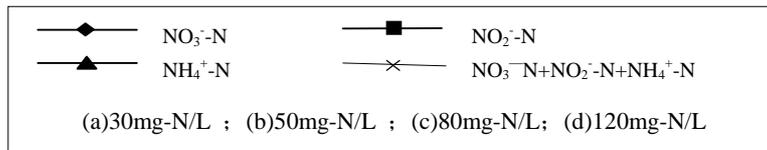


图 4 纳米铁和不同初始浓度 NO₃⁻-N 的反应效果

Fig 4 Reaction of nanoscale iron particles with different initial NO₃⁻-N concentration solution

3.4 不同初始浓度硝酸盐氮的去除率

初始浓度为 30, 50, 80, 120mg-N/L 的硝酸盐溶液的去除率如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 初始浓度为 30,50,80,120 mg-N/L 的硝酸盐溶液在反应 5min 后, 脱硝率分别为 68.04%, 49.68%, 45.57%和 42.17%。在实验的 60min 内, 均可达近 100%的去除率。表明在试验条件下, 纳米铁过量。随 NO₃⁻-N 初始浓度的提高, 相同时间内去除率降低。随着反应时间的增加, 相应去除率均呈明显下降趋势。这是由于硝酸盐的去除反应会伴随着铁氧化物和氢氧化物的生成(如式(1)、(2)、(4)所示), 造成 Fe⁰ 表面钝化而降低反应速率^{[6][16]}; 同时, 铁纳米粒子在反应过程中会发生团聚, 使反应活性降低, 因而随着反应进行, 反应速率下降, 相应时间的去除率降低。

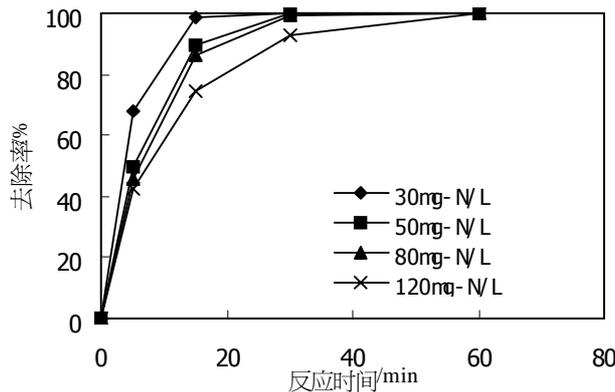


图 5 不同初始浓度溶液的硝酸盐氮去除率曲线

Fig 5 Effect of initial concentration of NO₃⁻-N on nitrate removal efficiency

3.5 纳米铁去除 NO₃⁻-N 的反应动力学

根据纳米铁去除水中污染物反应的经验, 假设其去除 NO₃⁻-N 的反应也符合一级反应。以时间 t (min) 为横坐标, ln(C/C₀)为纵坐标, 利用上述试验数据作图, 得到图 6。

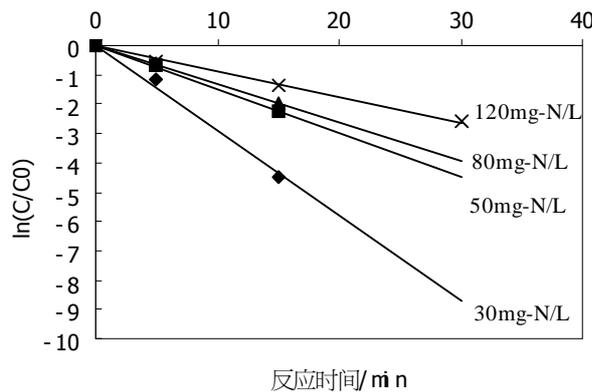


图 6 NO₃⁻-N 初始浓度对反应速率的影响

Fig 6 Effect of initial concentration of NO₃⁻-N on the removal rate of nitrate

从图 6 可以看出，在实验浓度范围内，纳米铁的脱硝反应可描述为准一级反应，速率常数随着 NO₃⁻-N 的初始浓度的增加而减小。这是由于铁粉剂量一定，NO₃⁻-N 初始浓度越高，溶液中纳米铁与硝酸根的质量比越小，纳米铁实际过量程度越低，因而速率常数降低。

表 1 列出了纳米铁与不同初始浓度的硝酸溶液反应时的速率常数和半衰期。

表 1 纳米铁脱硝反应速率常数和半衰期

Table1 Removal rate constants and half – life of nitrate

NO ₃ ⁻ -N 浓度/ mg/L	30	50	80	120
K/min ⁻¹	0.2904	0.1486	0.1322	0.0884
T _{1/2} /min	2.39	4.66	5.24	7.83

4 结 论

- (1) 实验室自制纳米铁粒子具有很高的活性，只需控制无氧，在室温、振荡（250rpm）条件下,无需调控 pH 值即可与硝酸盐迅速、完全的反应。效果远优于普通零价铁。
- (2) 在纳米铁过量的情况下，反应终产物主要为氨氮。
- (3) 硝酸根的初始浓度越低，相同时间内去除率越高。Fe⁰ 投加量为 4g/L 的时，初始浓度为 30,50,80,120 mg-N/L 的硝酸盐溶液 5min，15min 和 30min 的脱硝率分别为 68.04%，49.68%，45.57%，42.17%；98.84%，89.44%，86.47%，74.68%和 100%，100%，99.04%，92.66%。
- (4) 反应符合一级动力学方程。
- (5) 溶液 pH 值随反应进行而增加，反应 30min 后 pH 均在 9-10 之间，有利于反应中生成的 Fe²⁺沉淀而降低二次污染。

参考文献：

- [1] Michael J Alowitz, Michelle M Scherer. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(3): 299~306.
- [2] Sumeet Gandhi, Byung-Taek Oh, Jerald L Schnoor, et al. Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions[J]. Water Research, 2002, 36: 1973~1982.
- [3] Robert M P, Robert W P, Sharon K H, et al. Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 1913~1922.
- [4] Chew C F, Zhang T C. In situ remediation of nitrate contaminated ground water by electrokinetics / iron wall process[J]. Wat Sci Tech, 1998, 38 (7): 135~146.
- [5] Chunming Su, Robert W. Puls. Nitrate reduction by zerovalent iron: effect of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2715~2720.
- [6] Cheng F, Muftikian R, Fernando Q, et al. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 1997, 35(11): 2689~2696.
- [7] Chin-pao Huang, Hung-wen Wang, Pei-chun Chiu. Nitrate reduction by metallic iron[J] Wat Res, 1998, 35(8): 2257~2264.
- [8] Seunghee Choe, et al. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes[J]. Applied Geochemistry, 2004, (19): 335 – 342.
- [9] Chuan-bao, Wang and Wei-xian Zhang. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environ Sci Technol. 1997, 31: 2154~2156.
- [10] Choe S, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero - valent iron[J]. Chemosphere, 2000,41 (8): 1307 ~ 1314.
- [11] Hsing-Lung Lien, Wei-xian Zhang. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 191: 97~105.
- [12] Wei-xian Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: on overview[J]. Journal of nanoparticle research, 2003, 5:323~332.
- [13] Ponder S M, J G Darab , T E Mallouk. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2564~2569.
- [14] Agrawal, A, Tratnyek P G. Reduction of nitroaromatic compounds by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996,30,153~160.
- [15] Gordon C C Yang, Hsiao-Lan Lee. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways[J]. Water Research 2005(39):884~894.
- [16] Jonson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996,30:2634~2640.