

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.16.004

## 纳米零价铁去除水中硝酸盐的研究及进展

万琼<sup>1</sup>, 孙荡荡<sup>1</sup>, 曹逸希<sup>2</sup>, 鞠恺<sup>1</sup>, 杨国红<sup>1</sup>, 鹿琳睿<sup>1</sup>,  
李凌宜<sup>1</sup>, 张新艳<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学 建筑与土木工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省水务集团水生态综合开发有限公司, 陕西 西安 710082)

**摘要:** 氮是引起水体富营养化的主要因素之一, 纳米零价铁(Nano-zero-valent iron, nZVI)可通过化学反硝化快速去除水中的 $\text{NO}_3^-$ , 但对 $\text{N}_2$ 的选择性较低。通过对nZVI还原 $\text{NO}_3^-$ 的研究进行归纳和总结, 探讨了nZVI还原 $\text{NO}_3^-$ 的基本原理、影响因素和提高对 $\text{N}_2$ 选择性的改性方法。酸性、高温、低DO、高nZVI/ $\text{NO}_3^-$ 比、含 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 等离子环境均有利于nZVI对 $\text{NO}_3^-$ 的去除, 而高DO、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 和Cr(VI)等离子及有机物的存在均不利于 $\text{NO}_3^-$ 的去除。将nZVI进行表面活性剂、负载纳米材料及纳米铁合金改性,  $\text{NO}_3^-$ 去除率和对 $\text{N}_2$ 选择性均得到不同程度的提高。其中表面活性剂改性能有效减少nZVI氧化和团聚现象, 但对 $\text{N}_2$ 的选择性不足6%, 而nZVI/Cu/TiO<sub>2</sub>合金对 $\text{N}_2$ 的选择性可达80%。在提高 $\text{N}_2$ 选择性方面, nZVI复合材料的种类决定了材料性质, 而且原料制备方法会影响材料结构, 对于复合材料的选取、制备方法及应用条件优化是未来研究的重点。

**关键词:** 纳米零价铁; 化学反硝化; 铁合金; 脱氮; 改性

**中图分类号:** TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)16-0021-08

## Research and Progress on Removing Nitrate from Water by Nano-zero-valent Iron

WAN Qiong<sup>1</sup>, SUN Dang-dang<sup>1</sup>, CAO Yi-xi<sup>2</sup>, JU Kai<sup>1</sup>, YANG Guo-hong<sup>1</sup>,  
LU Lin-rui<sup>1</sup>, LI Ling-yi<sup>1</sup>, ZHANG Xin-yan<sup>1</sup>

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Water Ecology Comprehensive Development Co. Ltd., Shaanxi Water Affair Group, Xi'an 710082, China)

**Abstract:** Nitrogen is one of the key factors in eutrophication. Although  $\text{NO}_3^-$  could be quickly removed from water by chemical denitrification of nano-zero-valent iron (nZVI), the selectivity for nitrogen is very low. The studies of nZVI reduction to the  $\text{NO}_3^-$  were summarized, and the basic principles, the influencing factors of the  $\text{NO}_3^-$  reduction by nZVI, and the methods of improving  $\text{N}_2$  selectivity were also introduced. Some conditions contributed the reduction of  $\text{NO}_3^-$  by nZVI, including acidic conditioning, high temperature, low DO, high nZVI/ $\text{NO}_3^-$  ratio,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ -containing environments. In contrast, high DO, the presence of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , Cr(VI) and organic matter are not conducive to the removal of  $\text{NO}_3^-$ .

基金项目: 南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目(PCRRF18014); 陕西省教育厅科研创新项目(20JK0768)

通信作者: 张新艳 E-mail: xy Zhang2020@xust.edu.cn

Modifying nZVI with surfactants, loaded nano-materials and nano-iron alloys will promote the removal of  $\text{NO}_3^-$  and the  $\text{N}_2$  selectivity to varying degrees. The  $\text{N}_2$  selectivity was less than 6%, even though the modification of nZVI by surfactants effectively reduced the oxidation and agglomeration of nZVI. However, the  $\text{N}_2$  selectivity reached 80% in the nZVI/Cu/TiO<sub>2</sub> alloy system. The types of nZVI composite materials and the preparation method of raw materials significantly affected the denitrification. In terms of improving the  $\text{N}_2$  selectivity, the studies showed that the type of nZVI composite determined the material properties, and the preparation method of raw materials affected the material structure. The selection of composite materials, the optimization of preparation methods and operating conditions will be focuses in the future.

**Key words:** nano-zero-valent iron; chemical denitrification; ferroalloy; nitrogen removal; modification

硝酸盐氮作为氮污染中的“三氮”之一,当摄入量过量时,将导致婴幼儿高铁血红蛋白症和成年人胃癌等疾病<sup>[1]</sup>。目前,处理 $\text{NO}_3^-$ 污染废水的方法有物理、化学、物理化学和生物法,其中物理法主要为膜分离法;化学法包含活泼金属还原法、催化还原法以及电化学处理法;物理化学法主要为离子交换法;生物法主要是反硝化细菌利用 $\text{NO}_3^-$ 为电子受体,有机物为电子供体,将 $\text{NO}_3^-$ 降解为 $\text{N}_2$ 的过程。

化学法是利用还原剂、催化剂及电化学处理方法将 $\text{NO}_3^-$ 快速还原为 $\text{N}_2$ 的过程。与生物反硝化法相比,化学法具有以下优势:①反应速率快;②副产物少;③工艺简单,对运行管理要求低。纳米零价铁(nZVI)具有强还原性和强吸附性,可实现快速化学反硝化脱氮,近年来成为污水脱氮的研究热点之一。

## 1 nZVI去除硝酸盐原理

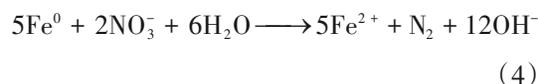
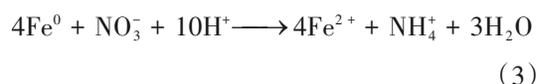
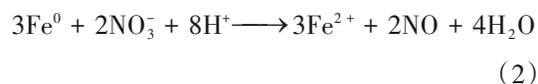
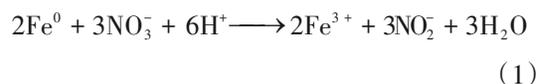
### 1.1 物理吸附

nZVI的比表面积(22.3 m<sup>2</sup>/g)远高于微米零价铁(2.45 m<sup>2</sup>/g)和普通铁粉(0.49 m<sup>2</sup>/g),因此,nZVI具有较强的物理吸附性能,源于其比表面积增大导致表面原子比例增加,使得物理化学活性得到有效的提高。但这种吸附是非选择性的,能吸附水中多种物质,从而降低了nZVI对 $\text{NO}_3^-$ 的去除效果。

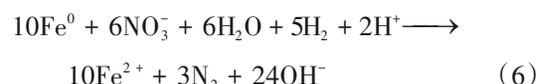
### 1.2 化学还原

nZVI具有还原性( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0=-0.44\text{ V}$ ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.77\text{ V}$ ),能将 $\text{NO}_3^-$ 还原为 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等,同时,在酸性条件下还能产生 $\text{H}_2$ 并利用 $\text{H}_2$ 作为电子受体提高对 $\text{NO}_3^-$ 的去除效率。

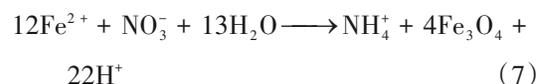
其中,nZVI作为电子供体的主要反应如下:



nZVI还原过程产生 $\text{H}_2$ ,并以 $\text{H}_2$ 作为电子供体的主要反应如下:



$\text{Fe}^{2+}$ 作为电子供体的主要反应如下:



## 2 nZVI去除硝酸盐的影响因素及局限性

nZVI去除水中 $\text{NO}_3^-$ 时,主要受到水中溶解氧、pH、温度、投加量、其他离子及有机物因素的影响。

### 2.1 去除 $\text{NO}_3^-$ 的影响因素

#### ① 溶解氧

在废水处理过程中,nZVI作为电子供体, $\text{NO}_3^-$ 和溶解氧作为电子受体形成竞争关系,溶解氧与nZVI反应生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 并附着在铁微粒表面,减少nZVI表面活性位点,导致nZVI还原速率降低。Khalil等<sup>[2]</sup>研究表明,nZVI在氧气充足状态下还原 $\text{NO}_3^-$ (100 mg/L)需要90 min,在无氧状态下仅需54

min左右。Choe等<sup>[3]</sup>使用氩气将水中空气顶出,将水体溶解氧去除后再利用nZVI进行化学反硝化,30 min内nZVI可将NO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部还原为N<sub>2</sub>。因此,缺氧或无氧条件下有利于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除,并提高对N<sub>2</sub>的选择性,但未见详细机理分析。

### ② pH

溶液pH影响nZVI的反应速率,较低的初始pH对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原具有促进作用,随着初始pH的升高,还原速率显著下降,主要原因是pH对nZVI腐蚀产物有较大影响,不同pH状态下所对应的腐蚀产物与氧化还原电位不同<sup>[4]</sup>。当pH≤7时,不易生成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层,而是生成较多的Fe<sup>2+</sup>以促进电子的转移,有利于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原;当pH>7时,生成的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层会使nZVI活性位点减少,降低其物理化学活性,最终导致失活<sup>[4]</sup>。

### ③ 温度

温度通常直接或间接影响NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原速率,nZVI与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应为吸热反应,理论上温度越高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原速率越大。高洪岩<sup>[5]</sup>在温度为30℃以下利用可渗透反应墙(PRB)进行了修复NO<sub>3</sub><sup>-</sup>污染的试验,也证明了NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原速率随温度升高而增大。王锦旗等<sup>[6]</sup>研究表明,高温下溶解氧浓度的降低可间接削弱溶解氧与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的竞争,有利于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除。

### ④ 投加量

nZVI投加量在一定范围内与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原速率成正比。范潇梦等<sup>[7]</sup>研究表明,nZVI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(质量比,下同)为250以内时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可被完全去除(搅拌充分)。高洪岩<sup>[5]</sup>研究发现,nZVI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>大于400时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>去除率达到60%左右后不再有明显提高。因此,在投加量阈值(nZVI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为250)以内,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>去除率随着

nZVI投加量的增加而增大,可能是由于nZVI反应活性位点未饱和所致。

### ⑤ 水中其他离子及有机物

原水中除NO<sub>3</sub><sup>-</sup>外,往往还存在Cu<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等其他水溶性离子及有机物,这些离子及有机物的存在对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除有一定影响。研究<sup>[8]</sup>表明,Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>对nZVI还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>具有促进作用;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Cr(VI)对nZVI还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>具有抑制作用;Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ni<sup>2+</sup>对nZVI还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>没有显著影响。

由于Cu<sup>2+</sup>的添加,nZVI还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的反应表观活化能从40.8 kJ/mol降至21.1 kJ/mol,故其反应速率提升<sup>[9]</sup>;相同时间内,Fe<sup>2+</sup>由20 mg/L提高至200 mg/L时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原速率由13.3%增至82.6%,主要原因为Fe<sup>2+</sup>的存在能促使nZVI表面导电性较差的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转化为导电性较强的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,促进电子转移,增大反应速率<sup>[10]</sup>。研究还表明,Ni<sup>2+</sup>的影响较小,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可能会参与nZVI的腐蚀反应,占据相当一部分活性位点,与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>形成竞争关系,具有抑制作用。而Cr(VI)能与nZVI直接反应生成Cr(OH)<sub>3</sub>和铬铁氢氧化物附着在nZVI表面,从而阻碍对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原。

水中有机物的去除主要依靠nZVI及其副产物与有机物发生化学反应。在有氧条件下,nZVI向O<sub>2</sub>提供电子并结合H<sup>+</sup>反应生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,与反应后产生的Fe<sup>2+</sup>发生芬顿反应,能有效去除水中多种有机物。在缺氧状态下,nZVI向硝基芳香有机物和氯代有机物(COCs)提供电子,将其转化为小分子有机物,便于微生物利用<sup>[11]</sup>。水中有机物与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>都要消耗nZVI,两者之间存在明显的竞争关系,因此有机物的存在不利于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除。

综上所述,nZVI去除NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的影响因素见表1。

表1 nZVI去除NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的影响因素

Tab.1 Factors affecting the removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> by nZVI

影响因素	促进条件	无显著影响	抑制条件
溶解氧	低溶解氧或无氧	强酸环境下(pH=2)	高溶解氧浓度
pH	低pH		高pH
温度	高温		低温
投加量	在阈值以内增加投加量	超过阈值以后继续增加投加量	
水中离子及有机物	Cu <sup>2+</sup> 、Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Ni <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、Cr(VI)、有机物

## 2.2 局限性

nZVI通过还原作用可以去除水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,但实际应用中依然存在局限性。

### ① nZVI巨大的比表面积在带来较强吸附性

能的同时,也会导致nZVI颗粒之间互相吸引,产生团聚现象,影响nZVI技术的实际应用。

### ② nZVI难以回收,具有潜在的二次污染风险。

③ nZVI反应后释放出的铁离子及铁氧化物,将会对动物、植物及微生物产生不同程度的毒害作用<sup>[12]</sup>。

④ 由于nZVI在水体中易被水和溶解氧氧化,因此,nZVI不适宜应用于含有大量溶解氧的单元之后<sup>[4]</sup>。

⑤ 对N<sub>2</sub>的选择性低,不能实现脱氮目标。

### 3 nZVI的改性

在nZVI还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>过程中,绝大部分NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,而只有极少一部分NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为N<sub>2</sub>。为提高对N<sub>2</sub>的选择性,有必要对nZVI材料进行改性,从而达到有效脱氮的目的。nZVI改性包括表面活性剂改性、负载纳米材料改性和铁合金改性三大类。改性后的材料与方法应满足以下条件:①减少nZVI团聚现象发生,保证nZVI得到充分利用;②减少由nZVI在水体中流失而引起的二次污染;③提高nZVI对环境的适应性与稳定性,能在多种环境下保持高效去除能力;④提高nZVI将NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为N<sub>2</sub>的选择性。

截至目前,nZVI改性材料对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除率基本能达到100%,改性材料的不同对N<sub>2</sub>的选择性不同,最高可达到80%,最低几乎为0。

#### 3.1 表面活性剂改性

表面活性剂改性是在nZVI的表面覆盖一层化学或生物活性剂,以防止nZVI团聚和氧化。但大部分化学表面活性剂都是以石油为原料的化合物,进入水体后有可能会带来严重的有机污染问题<sup>[13]</sup>。而生物表面活性剂是微生物在一定条件下分泌出的具有一定表面活性的代谢产物,它既有其他化学表面活性剂的作用,又易被微生物降解,从而减小环境二次污染<sup>[14]</sup>。目前,常用的生物表面活性剂有槐糖脂、鼠李糖脂、海藻糖脂以及羧甲基纤维素钠等。

高阳阳<sup>[14]</sup>采用鼠李糖脂作为表面活性剂对nZVI进行改性,研究结果表明改性后的nZVI减少了氧化和团聚现象,对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除率可达98.37%,但对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的选择性高达95.53%。徐健<sup>[15]</sup>采用羟丙基甲基纤维素(HPMC)包覆nZVI,研究表明改性材料H-nZVI与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应后约90%的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转换为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,只有小部分转化为N<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,但在去除水中Cr(VI)以及重金属等污染物方面,能取得较好的处

理效果<sup>[16]</sup>。

通过表面活性剂改性可有效减少nZVI氧化和团聚现象,提高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原效率,但对N<sub>2</sub>的选择性不足6%。因此,nZVI表面活性剂改性不利于系统的有效脱氮。

#### 3.2 负载纳米材料改性

由于nZVI自身局限性和表面活性剂改性未取得理想效果。因此,Schrick等<sup>[17]</sup>在2004年首次提出采用负载其他纳米材料与nZVI相结合处理NO<sub>3</sub><sup>-</sup>污染,负载材料以活性炭(Activated carbon, AC)和生物炭(Bio-charcoal, BC)居多。而负载材料的种类、比例及外加条件不同,会影响末端产物。

活性炭对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>具有较好的吸附能力,活性炭与nZVI的复合材料具备吸附和还原NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的双重作用。周雅琪<sup>[18]</sup>考察了活性炭负载纳米铁(AC/nZVI分别为0.2、0.4、0.6、0.8)对氮的去除效果,研究发现AC/nZVI=0.4时,总氮去除率可达20%。这与Song等<sup>[19]</sup>试验研究结果大致相同(AC/nZVI质量比为0.5时,总氮去除率最高可达15%,采用外加交流电进行强化时去除率可达39%)。分析认为AC/nZVI质量比为0.4左右时,活性炭巨大的比表面积(1359.6 m<sup>2</sup>/g)及多孔结构(516.5 m<sup>2</sup>/g)富集大量的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与nZVI反应活性位点完全匹配,去除率能够达到最高。外加交流电能强化nZVI腐蚀,从而获得更多的反应活性位点,达到提高总氮去除率的目的。

生物炭是在无氧环境下加热生物质能原料而得到的富碳材料。生物炭负载nZVI后具有抗腐蚀、抗氧化等性能,而原料差异、热解温度及负载质量比对最终产物有显著影响<sup>[20-22]</sup>。汪虹西等<sup>[20]</sup>以玉米秸秆为原料,在400℃下煅烧4h制备玉米秸秆生物炭,与nZVI质量比为1时,总氮去除率最高可达13%。马静<sup>[22]</sup>以甘蔗渣为原料,在热解温度为600℃条件下制备甘蔗渣生物炭,与nZVI质量比为2时,对N<sub>2</sub>的选择性高达72.82%。由于原料差异导致生物炭氧化还原能力不同,可能是造成对N<sub>2</sub>选择性不同的主要原因<sup>[23]</sup>。同时,在热解温度>400℃时,生物炭能获得更高的比表面积和丰富的多孔结构,有助于提高对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的吸附效果。因此,相对于活性炭而言,生物炭负载nZVI可显著提高对N<sub>2</sub>的选择性。

活性炭及生物炭负载nZVI改性在处理效果上优于对nZVI表面活性剂的改性,但不同负载材料及

负载比例将导致去除效果不同。因此,活性炭及生物炭负载nZVI改性是具有潜力的改性方案,而选择合适的负载材料及比例是提高对 $N_2$ 选择性的关键。

### 3.3 铁合金改性

铁合金是由两种或多种辅助金属按一定比例混合而成,用于提升nZVI对 $N_2$ 选择性的方法之一。

铁基金属是目前应用较为广泛的一种污水处理材料,而负载金属种类、合金质量比、合金制备方法的不同,最终产生效果也有所不同<sup>[24]</sup>。

#### 3.3.1 双金属研究

双金属中能利用第二种金属提高nZVI利用率及对 $N_2$ 的选择性,已有研究结果<sup>[25-30]</sup>见表2。

表2 双金属研究对比

Tab.2 Comparison of bimetal research

合成金属	金属合金制备方法	试验条件	最优比/%	试验结论
铜(Cu)	在 $N_2$ 保护和机械搅拌作用下,用抽滤法将铁铜合金抽离	铜负载量分别为1.0%、2.5%、5.0%、10%	5.0	生成20%的 $N_2$ <sup>[25]</sup>
铜(Cu)	同步液相还原法	铜负载量为5.0%		生成20%的 $N_2$ <sup>[26]</sup>
铜(Cu)	分步液相还原法	铜负载量分别为1.0%、3.0%、5.0%、7.0%、10%、20%	5.0	生成20%的 $N_2$ <sup>[27]</sup>
铜(Cu)	将铁刨花与硫酸铜溶液反应,将铜镀在铁表面,形成Fe-Cu双金属	铁刨花与硫酸铜溶液反应后直接作为原料进行试验	无	生成28.96%的 $N_2$ <sup>[28]</sup>
铝(Al)	将合金元素按照质量比加入电炉中加热,使所有合金组成元素融于一体	在Al:Fe=85:15条件下进行试验,考察影响因素	无	去除45%的氮 <sup>[29]</sup>
铝(Al)	将铝、铁粉加入氧化镁坩埚,并于真空感应熔炼炉中加热	铁含量分别为10%、20%、58%	20	生成60.30%的 $N_2$ <sup>[30]</sup>

王斐<sup>[25]</sup>研究表明,当Cu以5%负载量附着在nZVI上形成nZVI/Cu合金时, $NO_3^-$ 还原速率可提升40%,大部分 $NO_3^-$ 被还原成 $NH_4^+$ ,约20%~30%转化为 $N_2$ 。主要原因可能是nZVI/Cu合金形成原电池结构,提升了氧化还原电位,可将部分 $NO_3^-$ 还原为 $N_2$ <sup>[26]</sup>。其中,Cu负载量为5%时效果最佳,当负载量<5%时,不足以改变nZVI表面性质,高于5%则会阻碍nZVI与 $NO_3^-$ 的接触反应<sup>[27]</sup>。

与nZVI改性前不同,nZVI/Al合金在碱性环境下也能保持较高活性。包遵胜<sup>[29]</sup>试验发现,nZVI/Al合金在pH=9时,总氮去除率最高可达45%。Xu等<sup>[30]</sup>试验表明,在nZVI/Al合金中, $N_2$ 选择性随pH增大而增大,当pH=12时达到峰值(60.3%)。碱性

条件下,nZVI/Al合金表面产生的 $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$ 与 $OH^-$ 反应,能暴露更多的活性位点,有利于 $NO_3^-$ 的去除。而nZVI/Al合金之间的催化作用可能是提高对 $N_2$ 选择性的关键因素。

金属种类决定合金性质,合金制备方法决定合金结构,不同合金质量比则发挥不同程度的金属特性。因此,铁合金是未来能在多种环境下保持有效脱氮的研究方向之一。

#### 3.3.2 多金属研究

多金属研究对比结果<sup>[31-34]</sup>见表3。多金属合金是多种金属与nZVI混合,利用多种金属性质提高对 $N_2$ 的选择性。其中Pd能利用氢原子促使 $NO_2^-$ 还原为 $N_2$ 的有效性已得到证实<sup>[35]</sup>。

表3 多金属研究对比

Tab.3 Comparison of polymetallic research

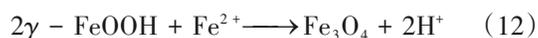
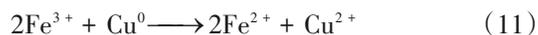
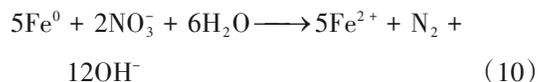
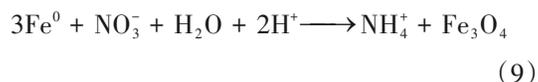
负载材料	金属合金制备方法	试验条件	最优比	试验结论
铜、钯	厌氧条件下将铜、钯前体溶液与nZVI悬浮液混合	铜与钯负载量分别为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和0.1%、0.3%、0.5%、1.5%、2.0%	铜:1.5%、钯:0.5%	生成60%的 $N_2$ <sup>[31]</sup>
铜、钯	化学沉淀法合成金属粒子	以Pd:Cu=1:2的比例制成合金,负载量分别为5%、10%、15%、20%	Pd:Cu=1:2时的负载量均为10%	生成68%的 $N_2$ <sup>[32]</sup>
铜、二氧化钛	将 $TiO_2$ 添加到含nZVI的氯化铜溶液中进行反应	$TiO_2$ :nZVI=4:10(质量比),氯化铜溶液中nZVI质量分数为2.5%	89%铁、1%铜、10%钨	生成80%的 $N_2$ <sup>[33]</sup>
钯、螯合树脂	将树脂球加入 $Fe^{3+}$ 中振荡24h后再加入 $Pd^{2+}$ 溶液	钯质量分数为2%~8%;改变负载顺序,由先负载Fe更换为先负载Pd	钯负载量为8%	生成71%的 $N_2$ <sup>[34]</sup>

在制备方法上, Shi等<sup>[34]</sup>在厌氧条件下利用螯合树脂为载体, 先负载nZVI后负载Pd(去除率71%)与先负载Pd后负载nZVI(去除率47.5%)脱氮率相差23.5%。负载顺序不同导致结构差异, Pd被nZVI氧化层所覆盖, 使Pd表面无法附着氢原子, 是N<sub>2</sub>选择性较低的主要原因。同时, Hamid等<sup>[31]</sup>和王晓苗<sup>[32]</sup>研究都发现, 以nZVI/Cu/Pd为原料时, 通入H<sub>2</sub>能抑制NO<sub>3</sub><sup>-</sup>向NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转化, 促进NO<sub>2</sub><sup>-</sup>转化为N<sub>2</sub>。在金属种类上, Krasae等<sup>[33]</sup>在nZVI/Cu基础上添加TiO<sub>2</sub>制成合金, 最终实现了80%的脱氮率。由于TiO<sub>2</sub>的添加, nZVI/Cu表面积由原来的3.98 m<sup>2</sup>/g增大至35.96 m<sup>2</sup>/g, 增大表面积的同时TiO<sub>2</sub>能提供更多电子, 降低19.8%的nZVI和15.8%的Cu损失, 防止nZVI、Cu向更高价氧化物转化。

改变金属种类、合金质量比、合金制备方法是进一步提升对N<sub>2</sub>选择性的发展方向之一。但上述改性方法, 在实际生产应用中尚未见文献报道, 有待进一步的研究与探索。

### 3.3.3 nZVI/Cu合金原理推测

在铁合金中nZVI/Cu合金备受关注, 对于双金属能提高nZVI利用率方面, 笔者做出以下推测: nZVI被氧化后表面有羟基氧化铁(FeOOH)形成, 羟基氧化铁对水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>具有较强的吸附性能, 却阻碍电子转移<sup>[36]</sup>。以nZVI/Cu为例, 随着反应的进行, 铁合金由内而外可分为三层, 分别为合金(nZVI/Cu)层、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>层、FeOOH层<sup>[37]</sup>, 其中最内层发生的反应见式(8)~(10), 中间层发生的反应见式(11), 最外层发生的反应见式(12):



由式(8)~(12)可知, Cu的添加促使1 mol的Fe<sup>0</sup>还原2 mol的Fe<sup>3+</sup>, 产生3 mol的Fe<sup>2+</sup>, 在减少羟基氧化铁(FeOOH)形成的同时, 产生的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>促进了电子的转移是提高nZVI/Cu合金反应效率的主要原因(氧化性: Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>)。

## 4 结语

nZVI作为一种强还原剂, 能迅速还原水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 但由于nZVI自身局限性, 导致还原过程中对N<sub>2</sub>的选择性较低, 无法做到有效脱氮。研究nZVI脱氮时不仅要考虑溶解氧、pH、温度、投加量等因素, 还应注重nZVI负载原料和铁合金制备方法的差异。在nZVI表面活性剂、负载纳米材料及铁合金改性中, 铁合金及负载纳米材料改性已经取得较好的脱氮效果, 但仍需对相应机理进行更深入的研究。同时, 尚未见采用负载铁合金与电化学脱氮处理系统联用的相关报道, 结合负载铁合金与电化学脱氮原理, 可以尝试进行联用以实现NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原反应中对N<sub>2</sub>的高选择性、反应稳定性、无二次污染。

## 参考文献:

- [1] 孙亚乔, 王晓冬, 校康, 等. 淡水环境中氮污染同位素示踪的研究进展[J]. 生态环境学报, 2020, 29(8): 1693-1702.  
SUN Yaqiao, WANG Xiaodong, XIAO Kang, *et al.* Research progress of nitrogen pollution isotope tracing in freshwater environment [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(8): 1693-1702 (in Chinese).
- [2] KHALIL A M E, ELJAMAL O, JRIBI S, *et al.* Promoting nitrate reduction kinetics by nanoscale zero valent iron in water via copper salt addition [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287:367-380.
- [3] CHO E S, CHANG Y Y, HWANG K Y, *et al.* Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1307-1311.
- [4] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: a review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 671:388-403.
- [5] 高洪岩. 零价铁PRB修复硝酸盐污染地下水试验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2014.  
GAO Hongyan. Experimental Study on Remediation of Nitrate-contaminated Groundwater with Zero-valent Iron PRB [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014 (in Chinese).
- [6] 王锦旗, 宋玉芝, 黄进. 水温升高对水体性质及水生生物的影响研究进展[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(1): 100-109.  
WANG Jinqi, SONG Yuzhi, HUANG Jin. Effects of increasing water temperature on water properties and aquatic organisms: a critical review [J]. Journal of

- Hydroecology, 2020, 41(1): 100–109 (in Chinese).
- [7] 范潇梦, 关小红, 马军. 零价铁还原水中硝酸盐的机理及影响因素 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(14): 5–9.  
FAN Xiaomeng, GUAN Xiaohong, MA Jun. Mechanisms and affecting factors of nitrate reduction by zero-valent iron [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(14): 5–9 (in Chinese).
- [8] SAEED F, MASOUMEH J, GHOLAMALI N. Characterization of cobalt oxide nanoparticles prepared by the thermal decomposition of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  complex and study of their photocatalytic activity [J]. Acta Chimica Slovenica, 2016, 63(2): 335–343.
- [9] 张珍, 郝志伟, 刘文莉, 等. 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.  
ZHANG Zhen, HAO Zhiwei, LIU Wenli, *et al.* Synchronous treatment of heavy metal ions and nitrate by zero-valent iron [J]. Environmental Science, 2009, 30(3): 775–779 (in Chinese).
- [10] 陈欢, 张亚平, 阮晓红.  $\text{Fe}^{2+}$ 在零价铁还原去除 $\text{NO}_3^-$ 中的作用效应 [J]. 高校地质学报, 2018, 24(1): 109–115.  
CHEN Huan, ZHANG Yaping, RUAN Xiaohong. Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  on nitrate reduction using zero-valent iron [J]. Geological Journal of China Universities, 2018, 24(1): 109–115 (in Chinese).
- [11] HE F, LI Z J, SHI S S, *et al.* Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8627–8637.
- [12] 夏泽阳, 刘爱荣. 纳米零价铁在环境中的毒性研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 35–43.  
XIA Zeyang, LIU Airong. Advances in ecotoxicity of nanoscale zero-valent iron in environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(5): 35–43 (in Chinese).
- [13] 罗伟, 李颖. 零价纳米铁对地下水中硝酸盐去除的研究进展 [J]. 四川环境, 2018, 37(3): 174–179.  
LUO Wei, LI Ying. A review on nitrate removal in groundwater by nanoscale zerovalent iron [J]. Sichuan Environment, 2018, 37(3): 174–179 (in Chinese).
- [14] 高阳阳. 鼠李糖脂改性纳米铁炭去除地下水中硝酸盐研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2017.  
GAO Yangyang. Research on the Removal of Nitrate from Groundwater with Rhamnolipid Modified Nano-iron Carbon [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [15] 徐健. 纳米零价铁及其改性材料与硝酸盐反应的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2019.  
XU Jian. Research on the Reaction of Nano-zero-valent Iron and Its Modified Materials with Nitrate [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019 (in Chinese).
- [16] 李靖, 范明杰, 刘翔, 等. 双表面活性剂修饰下纳米零价铁对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染去除研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3402–3409.  
LI Jing, FAN Mingjie, LIU Xiang, *et al.* Removal of  $\text{Cr}(\text{VI})$  from water by double-surfactants modified nanoscale zero-valent iron [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(10): 3402–3409 (in Chinese).
- [17] SCHRICK B, HYDUTSKY B W, BLOUGH J L, *et al.* Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(11): 2187–2193.
- [18] 周雅琪. 纳米铁炭复合材料去除地下水中硝酸盐研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2015.  
ZHOU Yaqi. Research on Removing Nitrate from Groundwater by Nano-iron-carbon Composites [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [19] SONG N F, XU J, CAO Y D, *et al.* Chemical removal and selectivity reduction of nitrate from water by (nano) zero-valent iron/activated carbon micro-electrolysis [J]. Chemosphere, 2020, 248: 125986.
- [20] 汪虹西, 廖兵, 卢涛, 等. 零价铁-生物炭复合材料对地下水中硝酸盐的去除 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3317–3328.  
WANG Hongxi, LIAO Bing, LU Tao, *et al.* Nitrate removal from groundwater by zero-valent iron-biochar composites [J]. Environmental Engineering Journal, 2020, 14(12): 3317–3328 (in Chinese).
- [21] 崔宇娜. 生物炭载体对于纳米零价铁去除水中硝酸盐性能的持久性及强化性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2020.  
CUI Yuna. Research on the Persistence and Enhancement of biochar carrier for Removing Nitrate from Water by Nano-zero-valent Iron [D]. Xi'an: Northwest University, 2020 (in Chinese).
- [22] 马静. 生物炭负载纳米零价铁对地下水硝酸盐氮去除及氮气选择性转化性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2019.  
MA Jing. Research on the Removal of Groundwater

- Nitrate Nitrogen and Selective Conversion of Nitrogen by Biochar Loaded Nano-zero-valent Iron [D]. Xi'an: Northwest University, 2019 (in Chinese).
- [23] PIGNATELLO J J, MITCH W A, XU W Q. Activity and reactivity of pyrogenic carbonaceous matter toward organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8893-8908.
- [24] 查晓松, 金苏雯, 冯智梁. 铁基双金属材料去除水中硝酸盐的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2019(17): 115-117.
- ZHA Xiaosong, JIN Suwen, FENG Zhiliang. Research progress on removal of nitrate from water by iron based bimetallic materials [J]. *Modern Chemical Research*, 2019(17): 115-117 (in Chinese).
- [25] 王斐. 纳米铁铜复合材料去除地下水中硝酸盐的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- WANG Fei. Research on the Removal of Nitrate from Groundwater by Nano-iron-copper Composite Materials [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [26] 盛敏. 纳米铁铜去除地下水中硝酸盐的实验研究[D]. 山东: 中国海洋大学, 2015.
- SHENG Min. Experimental Study on Removing Nitrate from Groundwater with Nanometer Iron and Copper [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015 (in Chinese).
- [27] 康海彦. 纳米铁系金属复合材料去除地下水中硝酸盐污染的研究[D]. 天津: 南开大学, 2007.
- KANG Haiyan. Research on the Removal of Nitrate Pollution in Groundwater by Nano-iron Metal Composites [D]. Tianjin: Nankai University, 2007 (in Chinese).
- [28] 查晓松, 冯智梁, 金苏雯. 铁-铜双金属还原去除水中硝酸盐研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(8): 44-48.
- ZHA Xiaosong, FENG Zhiliang, JIN Suwen. Removal of nitrate in water by reduction of iron-based bimetal [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(8): 44-48 (in Chinese).
- [29] 包遵胜. 铝合金材料去除水体中硝酸盐的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- BAO Zunsheng. Research on the Removal of Nitrate from Water by Aluminum Alloy Materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017 (in Chinese).
- [30] XU J, PU Y, QI W K, *et al.* Chemical removal of nitrate from water by aluminum-iron alloys [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 197-202.
- [31] HAMID S, BAE S, LEE W, *et al.* Catalytic nitrate removal in continuous bimetallic Cu-Pd/nanoscale zerovalent iron system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(24): 6247-6257.
- [32] 王晓苗. 改性纳米零价铁去除废水中硝酸盐的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- WANG Xiaomiao. Research on the Removal of Nitrate in Wastewater by Modified Nano-zero-valent Iron [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019 (in Chinese).
- [33] KRASAE N, WANTALA K. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380: 309-317.
- [34] SHI J L, LONG C, LI A M. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe-Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 408-415.
- [35] LUBPHOO Y, CHYAN J M, GRISDANURAK N, *et al.* Influence of Pd-Cu on nanoscale zero-valent iron supported for selective reduction of nitrate [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 285-294.
- [36] 霍蕾, 杨琦, 尚海涛. 粒状羟基氧化铁对废水中硝酸盐的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 3058-3062.
- HUO Lei, YANG Qi, SHANG Haitao. Adsorption of nitrate on granular ferric hydroxide from simulated wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(9): 3058-3062 (in Chinese).
- [37] VILARDI G, DI PALMA L. Kinetic study of nitrate removal from aqueous solutions using copper-coated iron nanoparticles [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(3): 359-365.

作者简介: 万琼(1977- ), 女, 安徽怀宁人, 博士, 副教授, 主要研究方向为污水处理及资源化。

E-mail: wq6675@xust.edu.cn

收稿日期: 2021-09-17

修回日期: 2021-11-23

(编辑: 丁彩娟)