



AC-Fe/Ni 联合次氯酸钠去除水中硝酸盐氮

覃思思, 徐宇航, 杜志利, 王明曦, 杨红薇, 陈俊敏, 张胜利[✉]

西南交通大学环境科学与工程学院, 成都 611756

摘 要 随着工业、农业的快速发展, 硝酸盐氮(NO_3^- -N)的污染范围不断扩大、污染程度不断加深, 因此, 有效去除水中的 NO_3^- -N 具有重要意义。本研究通过在活性炭上原位负载零价铁和镍, 制备了载铁/镍双金属活性炭 (AC-Fe/Ni), 并联合次氯酸钠去除水中的 NO_3^- -N。结果表明, AC-Fe/Ni 能够快速还原 NO_3^- -N, 反应 20 min 时 NO_3^- -N 的去除率为 99.29%, 比 AC-Fe 提高 40%, 且 N_2 选择性提高 8%。AC-Fe/Ni 在酸性和碱性条件下均能有效还原 NO_3^- -N, 但碱性条件更有利于形成 N_2 。减少材料投加量或提高 NO_3^- -N 初始质量浓度均会降低 NO_3^- -N 的去除率; 共存阴离子、阳离子、有机物对 NO_3^- -N 的去除无明显影响。 NO_3^- -N 的还原过程总铁释出量仅为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总镍浓度低于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与此同时, 次氯酸钠联用能有效去除出水中的 NH_4^+ -N, 反应 60 min 时溶液中残余氨氮仅为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词 硝酸盐氮; 活性炭; 铁/镍双金属; 次氯酸钠

近年来, 由于农业灌溉、化肥使用、工业“三废”和生活污水排放, 地下水和地表水中的 NO_3^- -N 污染令人担忧。在我国山东潍坊, 饮用水井中 NO_3^- -N 质量浓度高达 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1], 石家庄市浅层地下水 NO_3^- -N 质量浓度更是高达 $184 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2], 同时我国部分河流也出现 NO_3^- -N 污染问题^[3]。 NO_3^- -N 污染不仅会引起水体富营养化、生物多样性丧失等生态环境问题^[4], 还会对人类健康产生潜在威胁, 如引发癌症和高铁血红蛋白血症等^[5]。

目前, 去除 NO_3^- -N 的方法主要有生物反硝化法、离子交换法、膜法、催化还原法等。其中, 催化还原法具有转化率高、反应速率快等特点, 是一种很有前途的 NO_3^- -N 脱除技术^[6]。在众多催化还原材料中, 纳米零价铁由于比表面积大、反应活性高、毒性低等优点已被运用到 NO_3^- -N 去除领域, 但其尺寸小、表面能高、加上固有的磁性, 使其易于团聚, 导致表面活性位减少, 进而降低 NO_3^- -N 的还原效率^[7]。为了解决上述问题, 国内外学者提出了一些改进方法。例如, 以沸石、凹凸棒土、生物炭、聚合树脂等为载体制备负载型纳米零价铁, 抑制纳米零价铁的团聚; 在纳米零价铁中引入 Pd、Pt、Ag、Au 等贵金属和其他过渡金属 (Al、Ni、Cu 等), 提高反应速率、减少氨氮生成量等^[8-10]。

本研究以果壳活性炭为基体, 采用硼氢化钠还原法一步制备铁/镍双金属负载活性炭 (AC-Fe/Ni), 优化了活性炭与金属铁、镍的最佳掺杂比, 考察了初始 pH、AC-Fe/Ni 投加量、 NO_3^- -N 初始质量浓度、共存离子和有机物对 NO_3^- -N 去除效果和反应产物的影响; 分析了 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 过程中含氮物种的浓度变换, 探究了 AC-Fe/Ni 还原 NO_3^- -N 的机理。同时, 采用次氯酸钠氧化法去除出水中的氨氮, 达到有效控制 NO_3^- -N 污染的目的。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: 七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、无水乙醇、硝酸钾 (KNO_3)、亚硝酸钠 (NaNO_2)、氯化铵 (NH_4Cl)、乙酸、氯化钠 (NaCl)、氯化钾 (KCl)、氯化镁 (MgCl_2)、碳酸氢钠 (NaHCO_3)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、氨基磺酸、盐酸、氢氧化钠、氨

收稿日期: 2023-12-19; 录用日期: 2024-03-08

基金项目: 成都市科技项目 (2022-YF05-00253-SN); 四川省科技计划项目 (2022YFS0503, 23YFS0382)

第一作者: 覃思思 (1997—), 女, 硕士研究生, 2645792571@qq.com; ✉通信作者: 张胜利 (1976—), 女, 博士, 副教授, zhang222@home.swjtu.edu.cn

基苯磺酰胺、N-1-萘乙二胺盐酸盐、碘化钾 (KI)、碘化汞 (HgI₂)、酒石酸钾钠、5% 次氯酸钠溶液。以上化学试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

主要仪器: 火焰原子吸收分光光度计、气浴恒温振荡箱、电子天平、离心机、鼓风干燥箱、真空干燥箱、紫外可见分光光度计、真空封口机、破碎机。

1.2 材料的制备

将购买的果壳活性炭 (AC) 清洗至中性, 烘干、破碎, 过 80 目筛网, 取筛下物备用, 记作 AC。按照一定比例称取 FeSO₄·7H₂O、NiCl₂·6H₂O 和 AC 于 50 mL 锥形瓶中, 加入 15 mL 脱氧水溶解, 超声 10 min 后于气浴恒温振荡箱中振荡 20 min。随后, 称取过量 NaBH₄ 溶于水中, 缓慢滴入前驱液并继续反应 30 min。之后, 用脱氧水、无水乙醇洗涤至中性, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h, 即得铁/镍双金属负载活性炭 (AC-Fe/Ni)。载铁活性炭 (AC-Fe) 的制备方法同上。

1.3 脱氮实验

用去离子水配置 KNO₃ 溶液作为模拟废水。批量实验在 250 mL 锥形瓶中进行, 具体操作如下: 在锥形瓶中加入 100 mL 已知浓度的 NO₃⁻-N 溶液 (20、30、40、50 mg·L⁻¹), 随后加入适量材料 (1、2、3 g·L⁻¹), 放入 180 r·min⁻¹、25 °C 气浴恒温振荡箱中反应 60 min, 移取少量溶液过 0.45 μm 滤膜, 测定反应后 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 浓度。溶液初始 pH(4、6、8、10) 用 1 mol·L⁻¹ 盐酸和 1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠调节, 并在最优条件下考察共存阴离子 (Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 和 PO₄²⁻)、共存阳离子 (Na⁺、K⁺、Mg²⁺) 和有机物对 NO₃⁻-N 去除效果的影响。

在 AC-Fe/Ni 还原 NO₃⁻-N 的最优条件下, 将处理出水过 0.45 μm 滤膜。投加不同体积质量浓度的次氯酸钠, 调节 pH 至 7, 反应一段时间后测量溶液中剩余 NH₄⁺-N 浓度。

1.4 实验分析方法

利用紫外可见分光光度计, 按照国标 HJ/T346-2007 方法测定 NO₃⁻-N 的浓度; 按照 HJ/353-2009 方法测定 NH₄⁺-N 浓度; 按照 GB7493-87 测定 NO₂⁻-N 的浓度。采用火焰原子吸收分光光度计法测定溶液中金属离子浓度。

根据上述方法得到的实验数据, 利用式 (1) 计算 NO₃⁻-N 的去除率 R , 利用式 (2)、式 (3) 和式 (4) 分别计算反应后 N₂、NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的选择性。根据式 (5) 和式 (6) 进行一级动力学和二级动力学拟合。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{N_2} = \frac{C_0 - C_t - C_{[NH_4]} - C_{[NO_2]}}{C_0 - C_t} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{NH_4-N} = \frac{C_{[NH_4]}}{C_0 - C_t} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{NO_2-N} = \frac{C_{[NO_2]}}{C_0 - C_t} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为 NO₃⁻-N 的去除率, %; S 为反应后的氮物种选择性, %; C_0 为 NO₃⁻-N 的初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_t 为 t 时刻 NO₃⁻-N 质量浓度, mg·L⁻¹; $C_{[NH_4]}$ 为 NH₄⁺-N 质量浓度, mg·L⁻¹; $C_{[NO_2]}$ 为 NO₂⁻-N 质量浓度, mg·L⁻¹。

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -k_2 t \quad (6)$$

式中: t 为反应时间, min; k_1 为一级动力学拟合反应速率常数, min⁻¹; k_2 为二级动力学拟合反应速率常数, g·(L·min)⁻¹。

1.5 表征方法

利用日本电子 JSM-7001F 扫描电镜 (SEM) 观察 AC 和 AC-Fe/Ni 的表面形貌。利用日本理学 Ultima

IV型X-射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构,辐射源为Cu-K α ,衍射角为5°~85°。利用美国热电ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱(XPS)分析样品表面元素组成和价态,辐射源为Al-K α ,以C1s的结合能为284.8 eV标准进行荷电校正。

2 结果与讨论

2.1 制备条件优化

1) 铁炭质量比对 NO_3^- -N去除率的影响。铁炭质量比对 NO_3^- -N去除效果的影响结果如图1(a)。可以看出,仅投加Fe和AC时, NO_3^- -N去除率分别为31.42%和1.80%。相比较,将Fe负载到AC上, NO_3^- -N的去除效果得到明显提升,这归因于AC对Fe的分散作用,使AC-Fe能够暴露更多的活性位点^[11]。当铁炭质量比由1:2提升到1:1时, NO_3^- -N的去除率由39.14%迅速增加到60.18%。之后继续提高Fe的含量, NO_3^- -N的去除率提升较小,因此后续实验固定铁炭质量为1:1。

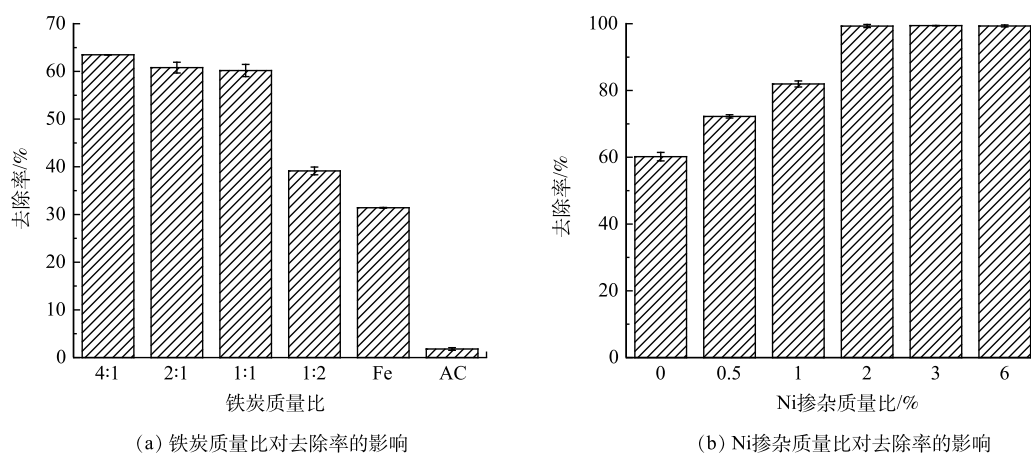


图1 铁炭质量比和Ni掺杂质量比对 NO_3^- -N去除率影响

Fig. 1 Effect of iron-carbon mass ratio and Ni doping mass ratio on NO_3^- -N removal rate

2) Ni掺杂对 NO_3^- -N去除率的影响。为探究Ni掺杂对 NO_3^- -N去除效果的影响,制备了Ni掺杂质量比分别为0%、0.5%、1%、2%、3%和6%的AC-Fe/Ni材料。由图1(b)可知,Ni的引入明显提高了 NO_3^- -N的去除率。随着Ni的掺杂比由0%上升到2%, NO_3^- -N的去除率由60.18%不断增加到99.29%,较AC-Fe提高约40%。之后进一步提高Ni的含量, NO_3^- -N的去除率几乎不变,因此选择2%作为最佳Ni掺杂比。

2.2 材料的表征与分析

1) 扫描电镜(SEM)分析。图2为AC和AC-Fe/Ni的SEM图。可以看到,AC呈大小不规则的块状,表面较光滑。在负载纳米零价Fe和Ni后,块状AC被大量蓬松的球形颗粒物包裹,其直径约50~80 nm,表明纳米Fe和Ni已成功负载。

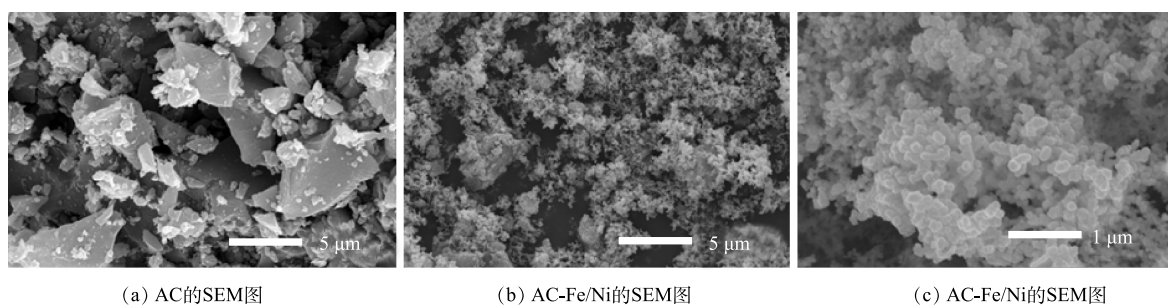


图2 AC和AC-Fe/Ni的SEM图

Fig. 2 SEM images of AC and AC-Fe/Ni

2) XRD 与 XPS 分析。图 3(a) 为 AC 和 AC-Fe/Ni 的 XRD 图。在 AC 的 XRD 图中, 出现在 24.7° 和 43.3° 的衍射峰为活性炭的碳微晶结构特征峰。相比较, 在 AC-Fe/Ni 在 44.8° 和 65.3° 处出现了新的衍射峰, 分别属于 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的 (110) 晶面和 (200) 晶面, 说明 Fe^0 的成功负载^[12]。 Ni^0 的特征衍射峰位于 44.2° , 因其含量较低且峰位置与 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的峰位置叠加不能明显区分^[13]。在 AC-Fe/Ni 的 XRD 图中, 未见铁氧化物和铁镍氧化物的特征峰, 说明 Fe、Ni 均以单质形式存在。与此同时, 碳微晶结构的特征峰强度显著降低, 归因于纳米 Fe^0 和 Ni^0 对 AC 的覆盖。图 3(c) 为 AC-Fe/Ni 的 XPS 图。可以看出, 在 284.6、530.1、724.1 和 856.6 eV 处分别出现了 C1s、O1s、Fe2p 和 Ni2p 的特征峰, 进一步确认铁与镍成功负载在 AC 表面。

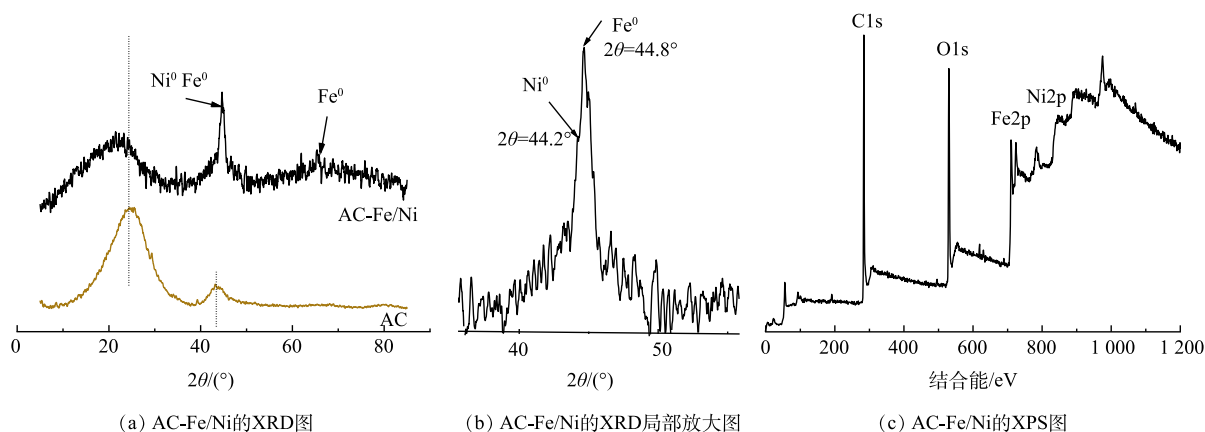


图3 AC 和 AC-Fe/Ni 的 XRD 图及 AC-Fe/Ni 的 XPS 图

Fig. 3 XRD patterns of AC and AC-Fe/Ni and XPS spectra of AC-Fe/Ni

2.3 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的性能与机理

1) 不同初始 pH 的影响。不同初始 pH 对 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的影响如图 4 所示。可以看到, 初始 pH 的变化对 NO_3^- -N 的去除无明显影响, NO_3^- -N 的去除率均保持在 99% 以上, 说明 AC-Fe/Ni 能在较宽 pH 范围内有效去除 NO_3^- -N。同时, 溶液反应后的最终 pH 维持在 9.3~9.4, 表明初始 pH 的改变不会对最终 pH 产生明显影响。最终 pH 升高主要归因于去除 NO_3^- -N 的过程消耗了 H^+ , 同时 Fe^0 的腐蚀会产生 OH^- ^[14]。从产物 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 N_2 的选择性来看, NH_4^+ -N 和 N_2 是主要的反应产物, 而且随着初始 pH 由 4 升高到 10, N_2 的选择性逐渐提高。这是因为在酸性条件下, 溶液中丰富的 H^+ 增加了 N-H 之间碰撞的概率, 使 NO_3^- -N 更容易向 NH_4^+ -N 转换^[15]。

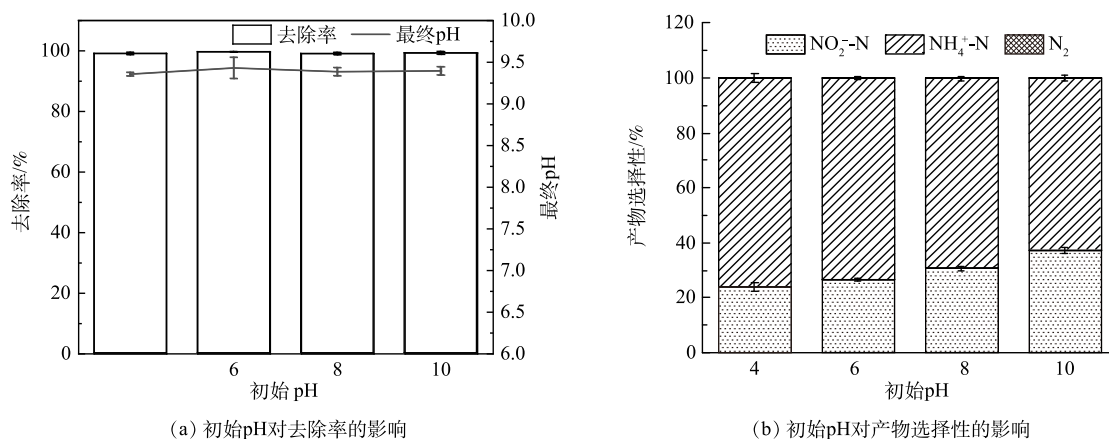


图4 初始 pH 对 NO_3^- -N 去除率和产物选择性的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on NO_3^- -N removal and product selectivity

鉴于溶液 pH 对金属离子的释出有重要影响, 实验对反应后溶液中的总铁和总镍浓度进行了测定。结果显示, 总铁质量浓度为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到地下水二类水质量标准, 总镍质量浓度低于测定方法检测下限 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明 AC-Fe/Ni 投入使用不会释放金属离子引起二次污染。

2) AC-Fe/Ni 投加量的影响。AC-Fe/Ni 投加量 NO_3^- -N 去除效果的影响如图 5。当材料投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_3^- -N 的去除率仅有 68.26%, 这是因为材料投加量过少时活性位点不够, NO_3^- -N 不能完全去除。当材料投加量增加到 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_3^- -N 的去除率达到 99.30%; 进一步增加投加量到 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去除率几乎不变。从反应后产物的选择性来看, 当材料投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_2^- -N 选择性达到 6.93%, 这是由于活性物种不足, 导致反应后 NO_2^- -N 累积。不过, 此时 N_2 选择性达到 35.96%, 略高于 AC-Fe/Ni 投加量 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的结果。与此同时, AC-Fe/Ni 投加量较少时会降低体系中 H 的生成速度和 NO_3^- -N 的加氢速度, 减少 N 中间体与 H 结合, 使得产物更易向 N_2 转换^[15]。

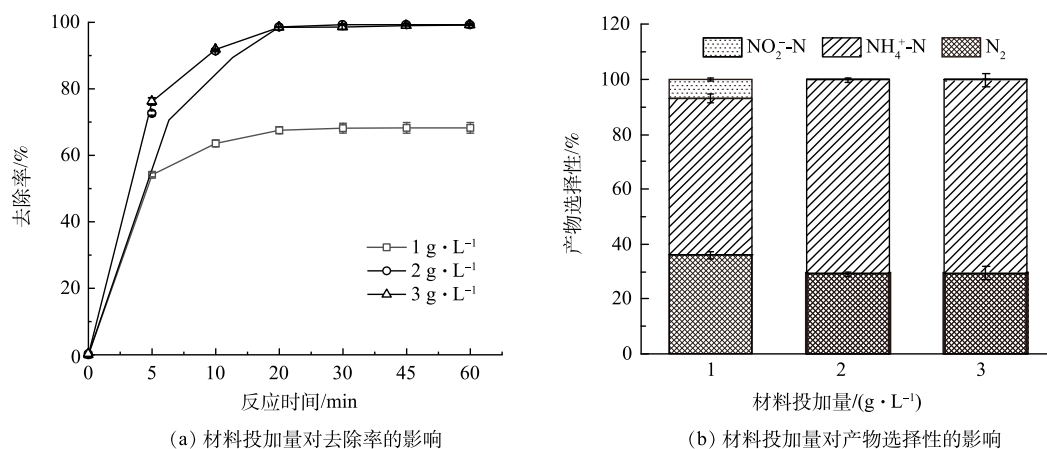


图5 AC-Fe/Ni 投加量对 NO_3^- -N 去除率及产物选择性的影响

Fig. 5 Effect of AC-Fe/Ni dosage on NO_3^- -N removal rate and product selectivity

3) NO_3^- -N 初始浓度的影响。 NO_3^- -N 初始质量浓度对 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的影响如图 6 所示。当 NO_3^- -N 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_3^- -N 的去除率分别达到 99.77% 和 99.29%; 当 NO_3^- -N 质量浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NO_3^- -N 的去除率为 97.75%; 当 NO_3^- -N 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率降到 91.21%。产物选择性分析结果表明, 当 NO_3^- -N 质量浓度在 $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应后产物选择性无明显差别。当 NO_3^- -N 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 NO_3^- -N 浓度过高, 反应活性位点不足, 导致 NO_2^- -N 少量累积, N_2 选择性下降到 21.15%。这与其他研究^[16] 结果一致, 即当 NO_3^- -N 初始浓度过高时, 会导致其降解效

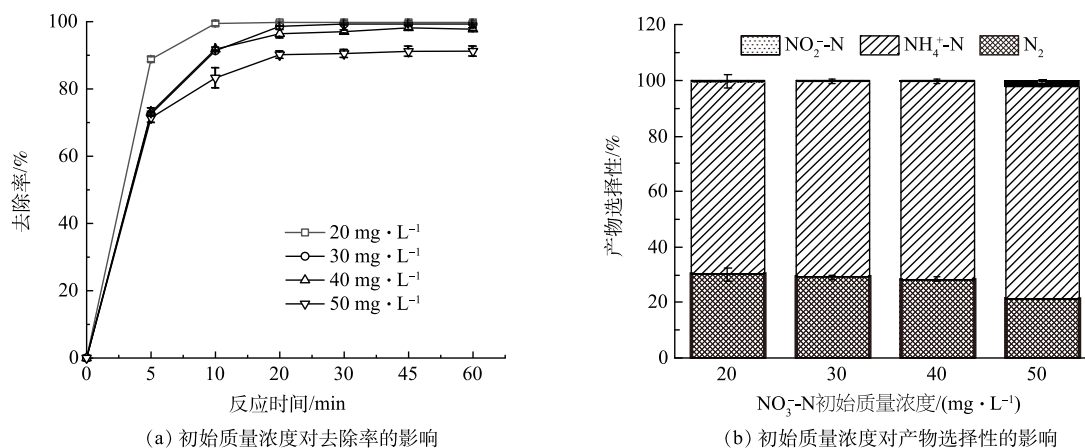


图6 NO_3^- -N 初始质量浓度对去除率及产物选择性的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of NO_3^- -N on removal rate and product selectivity

果以及 N_2 选择性的略微下降。

4) 共存离子和有机物的影响。真实水环境中通常存在多种阴离子、阳离子和有机物,他们可能影响 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的效率。为此,本研究根据《地下水质量标准》(GBT 14848-2017) 和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 水标准,分别固定 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的质量浓度为 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总磷质量浓度为 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和乙酸质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在此条件下研究 AC-Fe/Ni 对 NO_3^- -N 的去除效果,结果如图 7 所示。在阴离子共存时, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会导致 AC-Fe/Ni 对 NO_3^- -N 的去除率分别下降 4.38%、4.22%。这是因为 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会在材料表面与 Fe^0 形成 $FeSO_4$ 和 $FeCO_3$, 导致材料表面钝化,阻碍了 NO_3^- -N 与金属纳米颗粒的接触和电子转移,从而降低反应活性^[17-18]。从产物选择性来看, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 共存均会导致产物中 N_2 选择性降低,但仍维持在 20% 以上。在本实验中, PO_4^{2-} 浓度较低,对 NO_3^- -N 的去除没有产生明显影响。在阳离子和有机物共存时, Na^+ 、 K^+ 和乙酸对 NO_3^- -N 的去除率和 N_2 选择性均无影响,仅 Mg^{2+} 会使 NO_3^- -N 的去除率下降 4.68% 且会降低 N_2 选择性。综上所述,阴离子、阳离子和有机物共存对 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的效果影响较小,AC-Fe/Ni 具有较强的抗干扰能力。

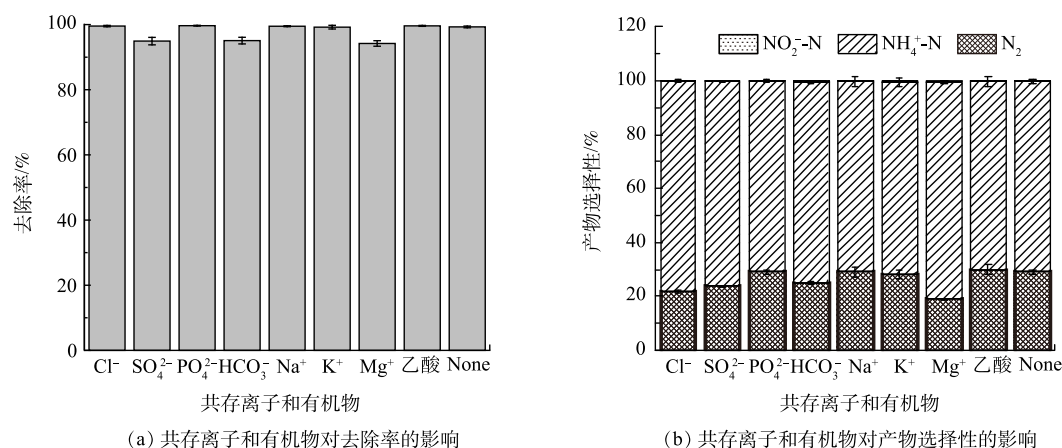


图 7 共存物质对 NO_3^- -N 去除率及产物选择性的影响

Fig. 7 Effect of coexisting substances on NO_3^- -N removal rate and product selectivity

5) 反应动力学分析。采用一级和二级动力学模型对 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的动力学数据进行拟合,拟合参数见表 1。二级动力学模型拟合得到的 R^2 更大,表明 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的过程更符合二级动力学模型。同时,反应速率常数 k_2 随着 NO_3^- -N 初始质量浓度的提高而降低,说明 NO_3^- -N 浓度的提高会降低反应速率,在低浓度下反应进程更快。

6) 反应机理分析。为研究 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 过程中含氮物种的转化过程,对不同反应

表 1 AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic fitting parameters of NO_3^- -N removal by AC-Fe/Ni

NO_3^- -N 初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	一级动力学		二级动力学	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
20	0.305	0.865	1.173	0.950
30	0.184	0.968	0.070	0.927
40	0.163	0.920	0.035	0.976
50	0.108	0.862	0.009	0.998

时间体系中的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度进行了测定,结果如图 8(a) 所示。可以看到, NO_3^- -N 质量浓度在前 20 min 内从 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 快速降至 $0.39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NO_3^- -N 质量浓度则先升高至 $1.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 之后再降至 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4^+ -N 质量浓度随反应时间延长先逐渐升高, 之后维持在 $21.17\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。进一步的分析结果表明, 反应 5 min 时总氮质量浓度已低于初始总氮质量浓度, 说明在反应过程中有一部分氮被转换为 N_2 挥发到空气中。与此同时, 对比了 AC-Fe/Ni 与 AC-Fe 去除 NO_3^- -N 时产物的选择性, 结果如图 8(b) 所示。可以看到, AC-Fe/Ni 体系中 N_2 的选择性提高了约 8%, 且反应后几乎无 NO_2^- -N 累积。基于以上结果, AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的机理可表述如下: Fe^0 作为主要的电子供体参与反应, 将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 N_2 。同时由于 Fe^0 和 Ni^0 之间存在氧化还原电位差, 使得 Fe^0 作为阳极 Ni^0 作为阴极

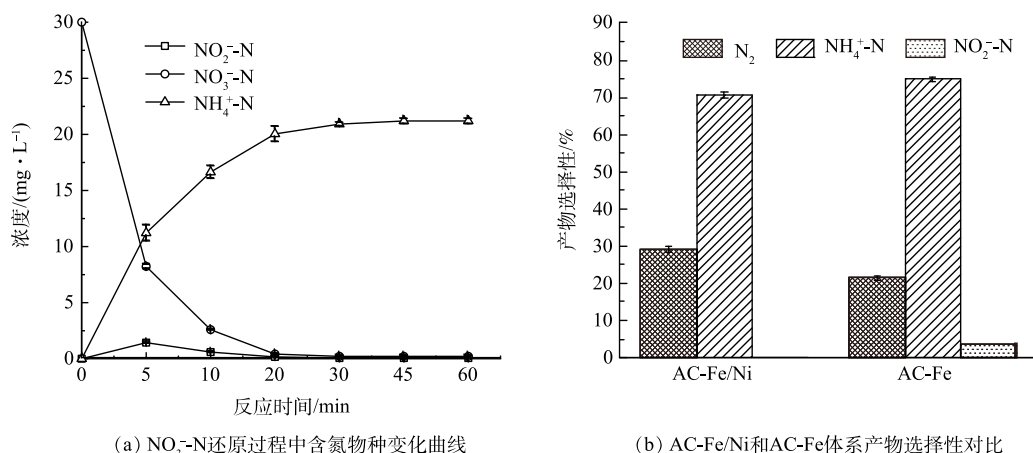
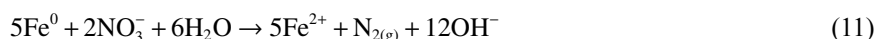
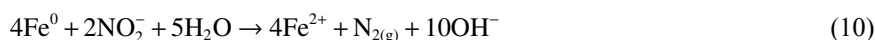


图8 NO_3^- -N 还原过程中含氮物种变化曲线及 AC-Fe/Ni 和 AC-Fe 体系产物选择性对比

Fig. 8 Change in nitrogen-containing species during the process of NO_3^- -N reduction and comparison of product selectivity between AC-Fe/Ni and AC-Fe systems

形成原电池加速电子从 Fe^0 转向 Ni^0 , 提高了 NO_3^- -N 的去除效率。此外, 这一过程也促进了 Fe^0 产生的 H_2 在 Ni^0 表面形成原子氢 (H_{ads}), H_{ads} 是一种强还原剂^[19]。同时, $\text{Ni}-\text{H}_{\text{ads}}$ 对 NO_2^- -N 具有较强的吸附性能和较高的反应活性, 在 Ni^0 表面能够促进 NO_2^- -N 还原为 NH_4^+ -N 和 N_2 ^[20]。不过, 由于 Ni^0 的含量较低, 形成的 $\text{Ni}-\text{H}_{\text{ads}}$ 较少, 且产生 NH_4^+ -N 所需的 $\text{Ni}-\text{H}_{\text{ads}}$ 是产生 N_2 所需量的 3 倍, 因此, $\text{Ni}-\text{H}_{\text{ads}}$ 更有利于 N_2 的形成^[21]。相关反应式参见式 (7)~式 (14)。



2.4 次氯酸钠对出水中 NH_4^+ -N 的去除

NaClO 是常用的漂白剂和消毒剂。因其具有较强的氧化能力, 可以将 NH_4^+ -N 氧化成 N_2 , 已被用于水环境中 NH_4^+ -N 的去除^[22-23]。为此, 本研究采用 NaClO 氧化法去除 AC-Fe/Ni 还原 NO_3^- -N 出水中的 NH_4^+ -N, 结果如图 9 所示。随着 NaClO 投加量增加, NH_4^+ -N 浓度逐渐降低。当所投加的 NaClO 质量浓度为 $1.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 后溶液中的 NH_4^+ -N 质量浓度接近 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 60 min 后降至 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 三类标准限值。

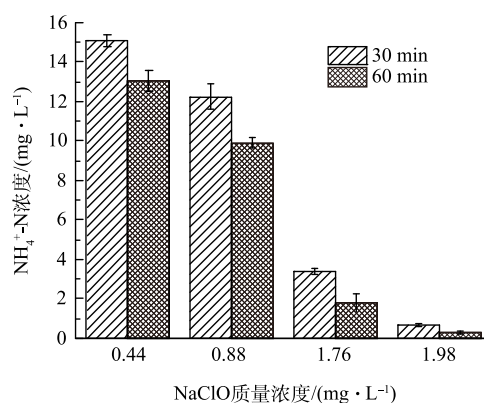


图9 NaClO 质量浓度对 NH_4^+ -N 去除的影响

Fig. 9 Effect of NaClO mass concentration on NH_4^+ -N

3 结论

1) 该研究制备的 AC-Fe/Ni 能够快速、有效去除 NO_3^- -N。AC-Fe/Ni 的最佳制备条件为铁炭质量比 1:1, 镍掺杂质量比 2%。Ni 的掺杂不仅能够提高 NO_3^- -N 的去除效果, 还能在一定程度上提高 N_2 的选择性。在最优条件下, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 在反应 20 min 后去除率为 99.29%, N_2 选择性为 29.26%。

2) 当 NO_3^- -N 初始质量浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, AC-Fe/Ni 投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AC-Fe/Ni 能在较宽 pH(4~10) 范围内有效还原 NO_3^- -N, 碱性条件更有利于 N_2 的形成。随着 AC-Fe/Ni 投加量降低, NO_3^- -N 的去除率下降, 但产物中 N_2 的选择性有所提高; 当 NO_3^- -N 初始质量浓度升至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 去除率和产物中 N_2 的选择性均有所降低, 同时导致少量 NO_2^- -N 累积。

3) AC-Fe/Ni 去除 NO_3^- -N 的过程符合二级反应动力学, 反应速率常数 k 随 NO_3^- -N 初始质量浓度的提高而降低, 产物为 NH_4^+ -N 和 N_2 。AC-Fe/Ni 具有较好的抗干扰能力, 共存阴离子、阳离子和有机物对 NO_3^- -N 的去除率和 N_2 选择性影响较小。

4) 次氯酸钠联合能有效去除 NO_3^- -N 还原出水中的 NH_4^+ -N, 最终溶液中剩余 NH_4^+ -N 仅为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 三类标准限值。

参考文献

- [1] 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 等. 山东潍坊地下水硝酸盐污染现状及 $\delta^{15}\text{N}$ 溯源[J]. 生态学报, 2011, 31(21): 6579-6587.
- [2] 赵俊玲, 曹李靖, 赵雪莲, 等. 石家庄市浅层地下水中硝酸盐氮污染现状及原因分析[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2005, 15(2): 6-7, 44.
- [3] ZHANG X, ZHANG Y, SHI P, et al. The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. Science Of The Total Environment, 2021, 770: 144674.
- [4] BIJAY S, GRASWELL E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem[J]. SN Applied Sciences, 2021, 3(4): 1-24.
- [5] SHI J L, YI S N, HE H L, et al. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb and NO_3^- [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.
- [6] ABASCAL E, GOMEZ-COMA L, ORTIZ I, et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies[J]. Science of the Total Environment, 2022, 810: 152233.
- [7] RYU A, JEONG S, JANG A, et al. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity[J]. Applied Catalysis B- Environmental, 2011, 105(1-2): 128-135.
- [8] 吕晓书, 王霞玲, 蒋光明, 等. 纳米零价铁基材料去除水中硝酸盐污染的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(4): 58-67.
- [9] 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.
- [10] LIOU Y H, LO S L, LIN C J, et al. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1-3): 102-110.
- [11] 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.
- [12] SHI L N, DU J H, CHEN Z L, et al. Functional kaolinite supported Fe/Ni nanoparticles for simultaneous catalytic remediation of mixed contaminants (lead and nitrate) from wastewater[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 428: 302-307.
- [13] HE Y H, LIN H, DONG Y B, et al. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 669-681.
- [14] KIM D G, HWANG Y H, SHIN H S, et al. Kinetics of nitrate adsorption and reduction by nano-scale zero valent iron (NZVI): Effect of ionic strength and initial pH[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2016, 20(1): 175-187.
- [15] LV X S, PENG H H, WANG X L, et al. Nitrate reduction by nanoscale zero valent iron (nFe^0)-based systems: Mechanism, reaction pathway and strategy for enhanced N_2 formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 4.
- [16] 邱思远, 高芳, 王金霞, 等. 生物炭零价铁去除水中硝酸盐氮影响因素探究[J]. 当代化工研究, 2023(11): 33-35.
- [17] LIU Y, PHENRAT T, LOWRY, G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H_2 evolution[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7881-7887.
- [18] SHEN Z H, LIU D R, DONG X Y, et al. Nitrate reduction using iron and copper bimetallic nanoparticles supported by chelating resin: effect of solution chemistry, mechanism, and regeneration[J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(4): 04020011.
- [19] HOU M T, TANG Y, XU J, et al. Nitrate reduction in water by aluminum-iron alloy particles catalyzed by copper[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 2401-2407.
- [20] LIU Y L, GONG X B, YANG W J, et al. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Cu/Fe bimetal combined with sodium sulfite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(13): 5175-5185.
- [21] TANG T T, XING Q J, ZHANG S H, et al. High selective reduction of nitrate into nitrogen by novel Fe-Cu/D407 composite with excellent stability and activity[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 888-896.

[22] 张胜利, 刘丹, 曹臣. 次氯酸钠氧化脱除废水中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(3): 23-26.

[23] 方小琴, 胡君杰, 夏俊方. NaClO 氧化去除高盐废水中氨氮的影响因素及其动力学研究[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(2): 18-23.

(责任编辑: 曲娜)

Removal of nitrate nitrogen from water by AC-Fe/Ni combining sodium hypochlorite

QIN Sisi, XU Yuhang, DU Zhili, WANG Mingxi, YANG Hongwei, CHEN Junmin, ZHANG Shengli*

Faculty of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

*Corresponding author, E-mail: zhang222@home.swjtu.edu.cn

Abstract With the rapid development of industry and agriculture, the scope of nitrate nitrogen (NO_3^- -N) pollution continues to expand and the pollution degree becomes increasingly severe. Therefore, it is of great significance to effectively remove NO_3^- -N in water. In this study, iron/nickel bimetallic nanoparticles loaded activated carbon (AC-Fe/Ni) was prepared by a in-situ reduction method. Subsequently, the AC-Fe/Ni was combined with sodium hypochlorite for the NO_3^- -N removal. The results show that AC-Fe/Ni could quickly reduce NO_3^- -N. The removal rate of NO_3^- -N reached 99.29% after 20 min of reaction, which was 40% higher than the AC-Fe, and the N_2 selectivity increased by 8%. AC-Fe/Ni could effectively reduce NO_3^- -N under both acidic and alkaline conditions, but alkaline condition was more conducive to the formation of N_2 . Reducing the AC-Fe/Ni dosage or increasing the initial NO_3^- -N concentration decreased the removal rate of NO_3^- -N. Coexist anions, cations and organic matter had no significant effect on the removal of NO_3^- -N. The total iron released in the solution was only $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the reduction process of NO_3^- -N, and the total nickel concentration was less than $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. At the same time, the combination of sodium hypochlorite could effectively remove NH_4^+ -N in the effluent, and the residual NH_4^+ -N in the solution after 60 min of reaction was only $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords nitrate nitrogen; activated carbon; iron/nickel bimetal; sodium hypochlorite