



改性纳米零价铁去除地下水硝酸盐的研究

张笑天¹, 张阳阳¹, 祖 波¹, 张云霞¹, 陈克军²

(1. 重庆交通大学国家内河航道整治工程技术研究中心, 重庆 400074;

2. 招商局生态环保科技有限公司, 重庆 400067)

[摘要] 采用提纯凹凸棒土(ATP)负载纳米零价铁(nZVI)制备得到改性材料 ATP-nZVI, 将其用于对地下水硝酸盐的去除研究。通过静水实验考察了溶液中共存阴离子和反应温度对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响, 通过模拟可渗透反应墙(PRB)考察了溶液初始 pH、初始 NO_3^- -N 浓度、材料装填方式、流速对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响, 并通过更换 PRB 装填材料将 ATP-nZVI 与石英砂、ATP、铁粉、nZVI 等材料对 NO_3^- -N 的去除效果进行了比较。结果表明: 共存阴离子对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 具有抑制作用, 其抑制作用的顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 去除率与反应温度呈正相关, 但总体来讲其受温度变化的影响并不明显; 同一 pH 条件下, ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 去除率随着硝酸盐溶液质量浓度的增大而减小; 对于相同质量浓度的硝酸盐溶液, 相比在中性和碱性环境, 其在酸性条件下 NO_3^- -N 去除率较高; ATP-nZVI 的装填层数越多, 对 NO_3^- -N 的去除率越高, 长效性也越好; 流速越大, ATP-nZVI 对于 NO_3^- -N 的去除率越小, 效果越差; PRB 柱填充不同材料时的去除效果为 ATP-nZVI > nZVI > 铁粉(200 目, 即 $74\ \mu\text{m}$) > ATP > 石英砂, ATP-nZVI 作为 PRB 的填充材料时, 系统对 NO_3^- -N 的去除稳定性与去除率得到有效提升, 具有良好的实用性。机制研究表明, ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 的去除主要归因于 nZVI 的还原作用, 而 ATP 对于 nZVI 的负载则加强了这种还原作用。

[关键词] 凹凸棒土; 纳米零价铁; 反应渗透墙(PRB); 硝酸盐

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0087-09

Research on nitrate removal from groundwater by modified nano-zerovalent iron

ZHANG Xiaotian¹, ZHANG Yangyang¹, ZU Bo¹, ZHANG Yunxia¹, CHEN Kejun²

(1. National Engineering Research Center for Inland Waterway Regulation, Chongqing Jiaotong University,

Chongqing 400074, China; 2. China Merchants Ecological Environmental

Protection Technology Co., Ltd., Chongqing 400067, China)

Abstract: Modified material ATP-nZVI was prepared by purifying attapulgite(ATP) loaded with nano-zerovalent iron (nZVI) and was used to remove nitrate from groundwater. The effects of anions in the solution and reaction temperature on the nitrate removal by ATP-nZVI were investigated by hydrostatic experiments. The effects of initial pH, initial nitrate concentration, material loading method and flow rate of the solution on the nitrate removal by ATP-nZVI were investigated by simulated permeable reaction wall(PRB). The nitrate removal effect of ATP-nZVI was compared with that of quartz sand, ATP, iron powder and nZVI by replacing the PRB loading materials. The results showed that the coexisting anions inhibited the removal of NO_3^- -N by ATP-nZVI, and the inhibition sequence was $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. The removal rate of NO_3^- -N by ATP-nZVI was positively correlated with reaction temperature, but it was not significantly affected. At the same pH, the removal rate of NO_3^- -N by ATP-nZVI decreased with the increase of the mass concentration of nitrate solution. For nitrate solution with the same mass concentration, the removal rate of NO_3^- -N was higher under acidic conditions than in neutral and alkaline environments. The higher the number of ATP-nZVI filling layers, the higher the nitrate removal rate and the better the long-term effectiveness. The higher the flow rate, the smaller the removal rate of nitrate by ATP-nZVI, and the worse the effect. When PRB column was filled with different materials, the removal effect

[基金项目] 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2021jcyj-msxmX0328); 重庆市自然科学基金博士后科学基金项目(cstc2021jcyj-bshX0231)

was ATP-nZVI > nZVI > iron powder (200 mesh, 74 μm) > ATP > quartz sand. When ATP-nZVI was used as the filling material of PRB, the removal stability and removal rate of NO_3^- -N in the system were effectively improved, which had good practicability. The mechanism study showed that the removal of nitrate by ATP-nZVI was mainly attributed to the reductive action of nZVI, and the load of ATP on nZVI strengthened the reductive action.

Key words: attapulgites; nano-zerovalent iron; reaction penetration wall (PRB); nitrate

近年来,硝酸盐污染日益严重,城市污水渗流、工业化学物质下渗以及农药化肥的使用都会引起地下水的硝酸盐污染。地下水硝酸盐的严重超标不仅会对环境造成影响,也会对人类健康造成不同程度的危害^[1],因此对水中硝酸盐污染的治理工作已迫在眉睫。纳米材料因具有比表面积大、粒径小的特点,可以注入污染的地下水体实施原位修复,因此合成纳米材料去除地下水中的硝酸盐已成为一个热门研究课题。

目前,研究人员尝试通过多种改性方式来提高纳米零价铁的性能。研究表明,在纳米零价铁中加入金属进行负载,可以有效提高纳米零价铁的反应活性,提高对地下水硝酸盐的处理效率。Jifeng GUO等^[2]采用液相化学还原法制备了纳米级双金属铁/铜颗粒用于对硝酸盐进行还原,批实验结果表明,当Cu负载量为5%, NO_3^- -N初始质量浓度为80 mg/L时,纳米级双金属铁/铜颗粒可在20 min内将 NO_3^- -N全部转化为 NH_3 -N或 N_2 。Y. VICENTE-MARTÍNEZ等^[3]制备了银功能化磁性纳米颗粒用于吸附去除水中 NO_3^- -N,在pH=5、室温条件下,其对2、5、10、50 mg/L硝酸盐的最大去除率均可达100%。虽然目前的铁铜双金属和银负载纳米零价铁等材料可以大幅度提高去除硝酸盐的效率,然而这些材料成本昂贵,制备方法复杂,难以大规模工业生产,因此需寻求绿色低碳的负载材料来对纳米零价铁进行负载改性。

凹凸棒土的结构式为 $(\text{Mg}_5)(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种含水富镁铝硅酸盐的纤维状黏土矿物,其粒径在几十纳米左右,是一种天然的纳米材料。凹凸棒土成本低,且含有大量的多孔结构,比表面积大,阳离子交换能力合理,吸附性能高,可用于提高nZVI去除水体污染物的效率。

基于此,本研究拟筛选凹凸棒土来负载纳米零价铁制备ATP-nZVI材料用于去除水中硝酸盐并对其去除水中硝酸盐的效率、反应机理和产物选择性等进行探究。此外,本研究还对ATP-nZVI修复地下水硝酸盐污染的可行性进行探究,以期绿色改性纳米零价铁原位修复地下水硝酸盐的实际应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂:硝酸钠(NaNO_3)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、酒石酸钾钠($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$),以上试剂均为分析纯。

仪器:电动搅拌器、蠕动泵、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、电子天平、pH计、紫外分光光度计、冷冻干燥箱。

1.2 材料制备方法

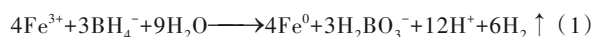
1.2.1 凹凸棒土提纯与酸处理

将凹凸棒原土研磨后过200目(74 μm)筛,然后放入烘箱中去除多余水分。按一定比例将去除水分的凹凸棒土放入去离子水中,磁力搅拌后超声15 min再离心分离,将离心出的沉淀物继续放入烘箱中于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干多余水分,再过200目筛后得到提纯后的凹凸棒土,记作ATP。

酸化过程采用浓度为1 mol/L的盐酸处理。将5 g提纯后的凹凸棒土均匀分散于50 mL初始浓度为1 mol/L的盐酸溶液中,经超声波处理后将含有悬浮颗粒的液体速度离心15 min,将所得固体用去离子水充分冲洗,然后在105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,最后通过200目筛网过滤,得到提纯并酸化处理后的凹凸棒土,记作AATP。

1.2.2 nZVI及其改性材料ATP-nZVI的制备

依据式(1),采用液相还原法制备nZVI^[4]。用量筒量取250 mL去离子水于三口烧瓶中,然后通入氮气于去离子水中30 min以上用以去除水中溶解氧。之后向三口瓶投加4.821 4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,充分搅拌后加入足量的 NaBH_4 试剂,反应40 min后,用无水乙醇冲洗沉淀物2~3次,抽滤后所得固体颗粒即为nZVI。



ATP-nZVI的制备方法与nZVI的制备方法相似,只是在加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的同时加入相同质量的ATP进行制备。

1.3 表征方法

通过SEM和XRD对ATP、nZVI和ATP-nZVI颗粒的表面形貌和晶体结构进行表征。

1.4 实验方法

静水实验:为了更接近实际环境,模拟地下水的黑暗和厌氧环境,将反应瓶用铝箔包裹,在黑暗条件下进行测试,并在反应前溶液中通入氮气,使得 $DO < 0.5 \text{ mg/L}$ 。在配制的硝酸盐溶液中加入一定量所制备的材料,在 160 r/min 的水浴恒温振荡器中进行静态去除实验。

模拟可渗透反应墙(PRB)实验:PRB实验采用有机玻璃柱模拟装置,装置如图1所示,模拟PRB柱高 20 cm ,内壁直径为 4 cm ,为了使内壁材料充分与污染液接触,实验采用逆流式的进水方式进水,由蠕动泵控制水流的速度。为模拟地下水的底床以及减小水流对反应介质的冲刷,填充装置分为3层,顶部与底部填放 5 cm 白色石英砂(直径 $2\sim 4 \text{ mm}$),中间 10 cm 全部填充实验材料。石英砂在使用前用酸清洗去除表面杂质,润洗后烘干。通入硝酸盐污染液后,按规定时间依次从出水容器中取样分析,用紫外分光光度法测定溶液中的 NO_3^--N 。

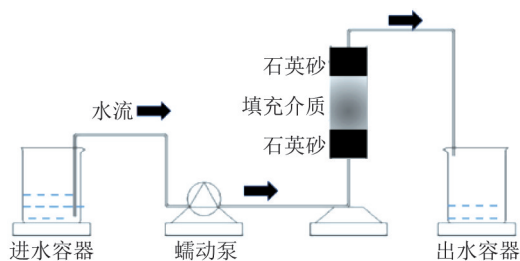


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental device

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒土筛选

为筛选出处理性能好且成本低廉适宜负载纳米零价铁的凹凸棒土,对不同处理方式处理后的凹凸棒土的硝酸盐去除效果进行探究。在水样 $\text{pH}=7$,反应温度为 25°C 条件下,向 NO_3^--N 初始质量浓度为 30 mg/L 的硝酸盐溶液中分别投加经提纯处理的凹凸棒土(ATP)、经提纯后酸化处理的凹凸棒土(AATP)和原土各 1.0 g/L ,每隔规定时间取样经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,检测溶液中剩余的 NO_3^--N 并计算 NO_3^--N 去除率,实验结果见图2。

由图2可知,反应平衡时,ATP和AATP对 NO_3^--N 的去除率分别为 11.71% 和 13.27% ,而原土对 NO_3^--N 的去除率保持在一个较低的水平,仅为 1.53% 。这是因为原土内部含有较多的溶解性杂质与金属化合物,

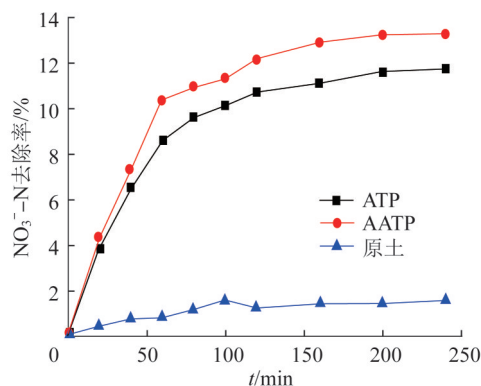


图2 不同处理方式的凹凸棒土对 NO_3^--N 的去除率

Fig.2 Removal rates of NO_3^--N by attapulgite with different treatment methods

这些杂质会占据凹凸棒土表面的吸附位点,大大降低其对 NO_3^--N 的去除率。原土经纯化后得到杂质含量较低的ATP,因其吸附位点被释放而具有较高的硝酸盐去除率。ATP再经过酸化处理,杂质洗涤更加彻底,对硝酸盐的去除率进一步提高。从反应速率上看,ATP与AATP对 NO_3^--N 的吸附去除具有相似的趋势,在反应的前 100 min 内反应速率明显较快,在反应时间 $100\sim 200 \text{ min}$ 时反应趋于平缓,之后反应达到平衡。这是因为随着反应的进行,凹凸棒土的活性位点逐渐被消耗,导致吸附速率逐渐减小,最后达到平衡。

尽管ATP和AATP在对 NO_3^--N 的去除上具有相似的表现,且平衡时AATP对硝酸盐的去除率比ATP高 1.56% ,但考虑到负载材料在实际应用时应秉持制作简单、成本较低的原则,因此本研究选择ATP作为改性剂对nZVI进行了负载改性。

2.2 材料表征

2.2.1 SEM表征

采用SEM对ATP、nZVI和吸附 NO_3^--N 前后ATP-nZVI的颗粒表面形貌进行表征,结果见图3。

由图3(a)可知,电镜下所制备的ATP呈现棒状与块状结构,符合ATP的结构特征。图3(b)所示nZVI呈现大小不一的球状颗粒,可以明显观察到其发生了较为严重的团聚现象,这种现象出现的原因可能是纳米铁粒子之间有强大的表面能^[5],导致颗粒间相互吸引团聚,稳定性较差,无法使表面的活性位点暴露出来,因此也难以有效去除污染物。图3(c)所示为所制备的ATP-nZVI的扫描电镜图,可以看到凹凸棒土成功负载在纳米零价铁上,起到了很好的支撑效果,且具有较好的分散性。图3(d)是

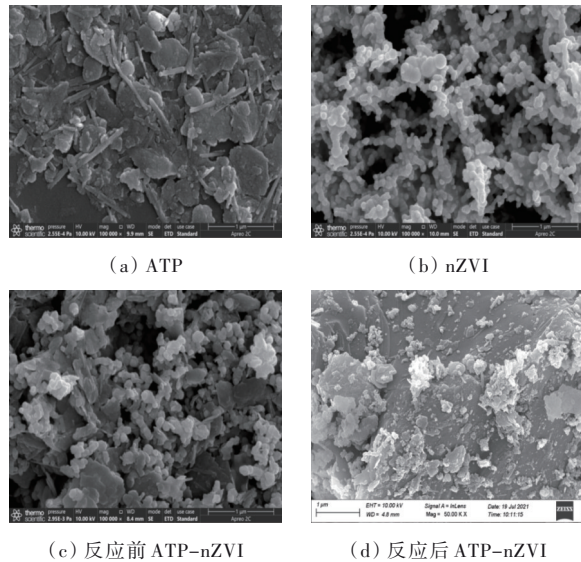


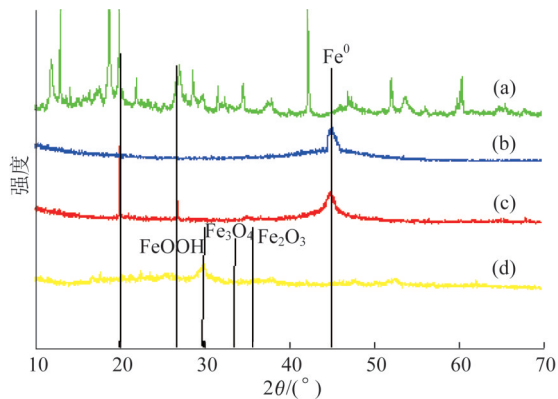
图3 材料的SEM

Fig. 3 SEM of the materials

ATP-nZVI吸附 NO_3^- -N后的SEM图像,可以看到,相较于反应前,反应后的材料表面有明显的絮状物,纳米颗粒尺寸有所增加,团聚也较明显,这种现象产生的原因是nZVI在吸附 NO_3^- -N过程中表面形成了氧化铁和铁氢氧化物。因此,ATP的负载虽然可以减轻nZVI的团聚,但却无法避免反应后形成表面附着物。

2.2.2 XRD 表征

采用XRD对ATP、nZVI和吸附 NO_3^- -N前后ATP-nZVI的晶体结构进行表征,结果见图4。



(a) ATP; (b) nZVI; (c) 反应前 ATP-nZVI; (d) 反应后 ATP-nZVI。

图4 材料的XRD

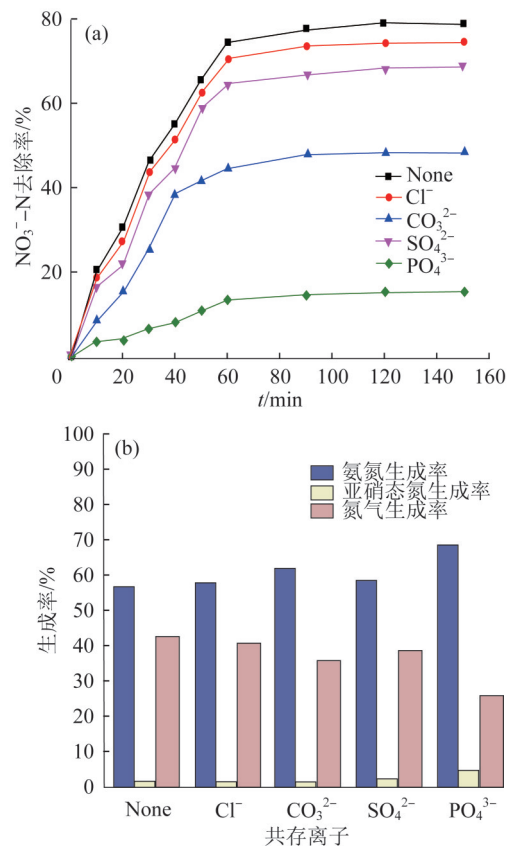
Fig. 4 XRD of the materials

如图4(a)所示,ATP在 $2\theta=13.82^\circ$ 、 20.9° 、 27.42° 、 35.3° 处均出现了凹凸棒土的特征衍射峰。图4(b)是制备的传统纳米零价铁,可以看到 $2\theta=44.80^\circ$ 出现了纳米零价铁的特征衍射峰。图4(c)为反应前的ATP-nZVI,

可以观测到明显的单质铁峰和凹凸棒土的特征衍射峰,证明ATP成功负载到nZVI上。图4(d)为与 NO_3^- -N溶液反应后ATP-nZVI的XRD衍射图,图中位于 $2\theta=44.80^\circ$ 处的特征衍射峰消失, $2\theta=36.46^\circ$ 、 34.42° 处的峰分别对应的是磁赤铁矿(Fe_2O_3)和磁铁矿(Fe_3O_4)的衍射峰,而 $2\theta=29.64^\circ$ 处出现了 FeOOH 特征衍射峰。反应过后单质铁峰值消失,表明ATP-nZVI在去除 NO_3^- -N的同时,其nZVI被氧化为氧化铁与羟基氧化铁,即溶液中发生了氧化还原反应,使纳米零价铁表面结构发生改变。

2.3 共存阴离子影响

实际的地下水中可能会存在不同的阴离子,其会干扰吸附材料对 NO_3^- -N的去除。为了探究实际水体中共存阴离子对反应体系的影响,采用静水实验在水样 $\text{pH}=7$,反应温度为 25°C , NO_3^- -N初始质量浓度为 30 mg/L ,投加 1.5 g/L 的ATP-nZVI条件下,考察了 140 mg/L 的 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 存在下,ATP-nZVI对 NO_3^- -N的去除情况及 NO_3^- -N的转化情况(以氨氮、亚硝态氮、氮气的生成率表征),结果见图5。

图5 共存阴离子对ATP-nZVI去除 NO_3^- -N的影响(a)及 NO_3^- -N的转化(b)Fig. 5 Effect of coexisting anions on removal of NO_3^- -N by ATP-nZVI (a) and the transformation of NO_3^- -N (b)

由图 5(a)可知,溶液中不同阴离子对 NO_3^- -N 的去除有不同程度的抑制,在反应进行到 150 min 时各共存阴离子对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的抑制作用顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。 PO_4^{3-} 对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的抑制影响最大,使得 NO_3^- -N 去除率急剧下降至 15.23%; CO_3^{2-} 的存在也使反应受到一定的抑制, NO_3^- -N 去除率下降到 48.32%; Cl^- 和 SO_4^{2-} 的存在对 NO_3^- -N 的去除有小幅影响, NO_3^- -N 去除率分别下降至 74.23% 和 68.44%。 PO_4^{3-} 具有较强的抑制效果,是因为磷酸根可与吸附在铁表面上的腐蚀产物 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 形成沉淀,阻碍反应的进行。

由图 5(b)可知,当共存阴离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 存在时, NO_3^- -N 转化为氨氮的百分比均有所增加,分别为 57.65%、61.74%、58.12%、68.25%,表明共存阴离子或多或少地对氨氮的生成有促进作用;而 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 阴离子存在条件下 NO_3^- -N 转化为 NO_2^- -N 的百分比分别为 1.33%、1.43%、2.21%、4.43%,均较无共存阴离子时的 0.95% 有所升高,但总体保持在较低水平, NO_3^- -N 转化为 N_2 的百分比分别为 41.02%、36.83%、39.67%、27.32%, PO_4^{3-} 对于氮气的生成具有明显抑制作用。

2.4 反应温度影响

温度是影响化学反应的重要因素,因此有必要就反应温度对 NO_3^- -N 的去除影响进行探究。采用静水实验在水样 pH=7,投加 1.5 g/L 的 ATP-nZVI 的条件下,考察了反应温度分别为 15、25、35 °C 时 ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 的去除情况及 NO_3^- -N 的转化情况(以氨氮、亚硝酸盐、氮气的生成率表征),结果见图 6。

由图 6(a)可知,15、25、35 °C 的反应温度下,反应达到平衡时 NO_3^- -N 的去除率分别为 75.81%、78.61%、80.32%,即 NO_3^- -N 去除率与反应温度呈正相关,但总体来讲其受温度变化的影响并不明显。此外,由图 6(a)还可以看出,15、25、35 °C 温度下,反应到达平衡的时间分别约为 120、60、40 min。这是因为温度的升高加快了分子间的运动速率,增加了 NO_3^- -N 与纳米零价铁之间的接触几率,因此反应速率与 NO_3^- -N 去除率都有所增加。另外,反应温度的升高可以增加化学反应的活化能,这会有利于反应过程中克服能垒,从而促进反应进行。

由图 6(b)可知,各温度条件下 NO_2^- -N 的生成量都较小,温度逐渐升高时, NO_3^- -N 转化为氨氮的比例逐渐下降,生成 N_2 的比例逐渐上升,这表明较高

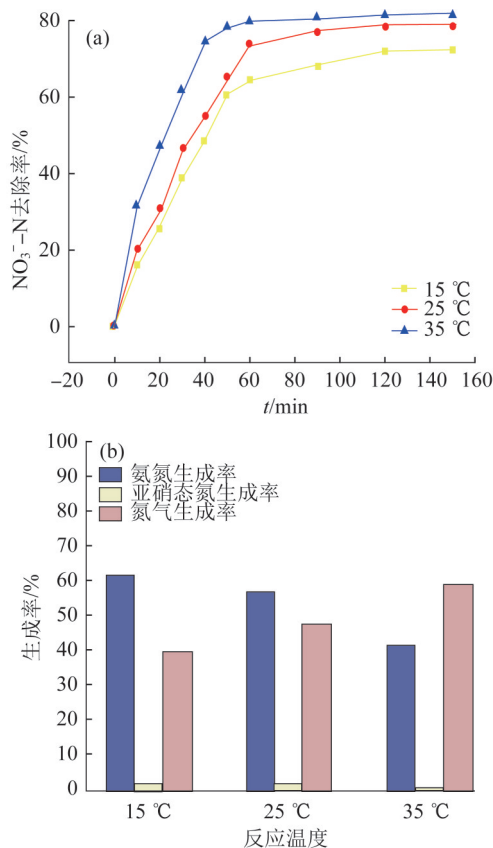


图 6 反应温度对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响(a)及 NO_3^- -N 的转化(b)

Fig. 6 Effect of reaction temperature on removal of NO_3^- -N by ATP-nZVI (a) and the transformation of NO_3^- -N (b)

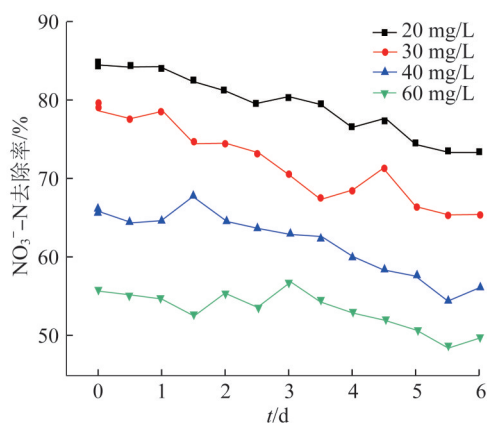
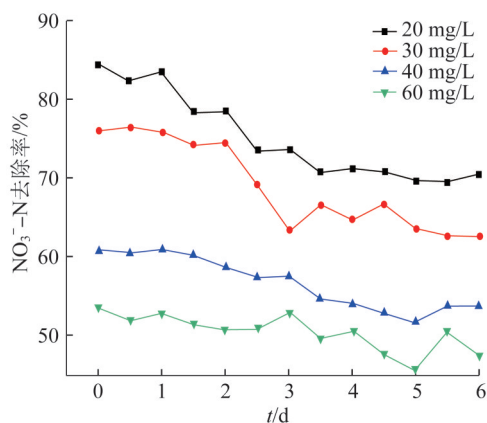
的温度有利于氮物种向氮气转化。

2.5 初始 pH 和 NO_3^- -N 质量浓度 PRB 双因素实验

采用 PRB 实验,在流速设置为 0.5 mL/min 的条件下,考察了 pH 分别为 5、7、9 时,ATP-nZVI 对硝酸盐水样中质量浓度分别为 20、30、40 mg/L 的 NO_3^- -N 的去除情况。

pH=5 时 ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 的去除情况见图 7。

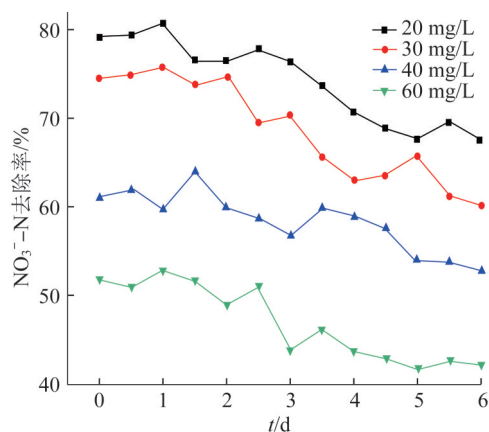
如图 7 所示,在 pH=5 时, NO_3^- -N 去除率随着硝酸盐溶液质量浓度的增大而减小,至反应进行到第 6 天, NO_3^- -N 初始质量浓度为 20 mg/L 的硝酸盐溶液中 NO_3^- -N 去除率在 73.46%~84.76%, NO_3^- -N 初始质量浓度为 30、40 mg/L 的硝酸盐溶液中 NO_3^- -N 去除率分别在 65.54%~78.84% 和 56.14%~65.89%,出水 NO_3^- -N 最大为 17.54 mg/L,均满足地下水质量标准 III 类标准限值(20 mg/L),而 NO_3^- -N 初始质量浓度为 60 mg/L 的硝酸盐溶液中 NO_3^- -N 去除率在 49.88%~55.86%,出水质量浓度最小也为 33.52 mg/L,未达到地下水质量标准 III 类标准,表明此材料在处理高浓度硝酸盐的水样时效果并不理想。

图7 pH=5时 ATP-nZVI对不同质量浓度的 NO_3^- -N的去除Fig. 7 Removal of NO_3^- -N with different mass concentrations by ATP-nZVI at pH=5pH=7时 ATP-nZVI对 NO_3^- -N的去除情况见图8。图8 pH=7时 ATP-nZVI对不同质量浓度的 NO_3^- -N的去除Fig. 8 Removal of NO_3^- -N with different mass concentrations by ATP-nZVI at pH=7

由图8可知,当pH=7时, NO_3^- -N去除率同样随着硝酸盐溶液质量浓度的增大而减小,至反应进行到第6天, NO_3^- -N初始质量浓度为20、30、40 mg/L的硝酸盐溶液中 NO_3^- -N去除率分别为70.63%~84.61%、62.51%~76.32%、53.78%~60.68%,出水质量浓度最高为18.49 mg/L,因此均满足标准地下水质量标准Ⅲ类标准, NO_3^- -N初始质量浓度为60 mg/L时硝酸盐溶液中 NO_3^- -N去除率为47.53%~53.72%,出水质量浓度最低为27.77 mg/L,未达到地下水质量标准Ⅲ类标准。

此外,对比图7可知,反应刚开始时,pH=7条件下各浓度硝酸盐溶液中 NO_3^- -N的去除效果均较pH=5时有所下降。这是因为,在酸性条件下,由于 H^+ 的加速作用,纳米零价铁对 NO_3^- -N的还原速率增加,纳

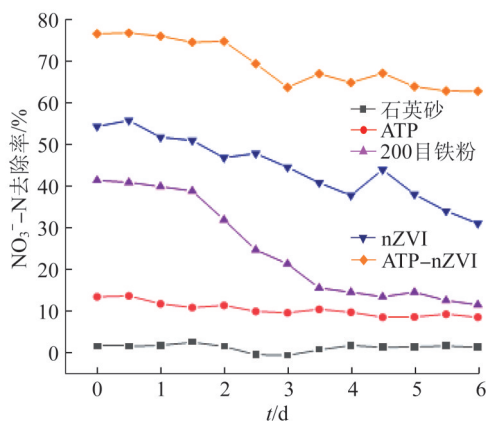
米零价铁易失去电子被氧化, NO_3^- -N则易得到电子被还原;而碱性条件大量 OH^- 的存在使得nZVI表面的铁氧化物增加,阻碍了还原剂与目标污染物的接触,且随着反应的进行,溶液中产生的氢氧化物等腐蚀产物在纳米颗粒表面逐渐沉淀,从而限制了 NO_3^- -N在内层nZVI粒子上的扩散而导致其去除率偏低。

pH=9时 ATP-nZVI对 NO_3^- -N的去除情况见图9。图9 pH=9时 ATP-nZVI对不同质量浓度的 NO_3^- -N的去除Fig. 9 Removal of NO_3^- -N with different mass concentrations by ATP-nZVI at pH=9

由图9可知,当pH=9时, NO_3^- -N去除率同样随着自身质量浓度的增大而减小,反应刚开始时,初始质量浓度为20、30、40、60 mg/L的 NO_3^- -N去除率分别为79.13%、74.37%、69.93%、51.65%,至反应进行到第6天,初始质量浓度为20、30、40 mg/L的 NO_3^- -N去除率分别为67.42%~79.13%、60.58%~74.37%、52.78%~60.93%,出水 NO_3^- -N最大为18.89 mg/L,均满足地下水质量标准Ⅲ类标准,而60 mg/L的 NO_3^- -N的去除效果并不理想,没有达到出水要求。此外,对比图7、图8可知,相比酸性环境 and 中性环境,碱性条件下溶液中的 NO_3^- -N去除率继续降低。这是因为,强碱环境下, OH^- 的大量存在会导致纳米零价铁的表面更易产生氧化物,使其钝化,阻碍了纳米零价铁对硝酸根离子的还原。

2.6 不同装填材料对 NO_3^- -N的去除效果

为探究不同填充材料对 NO_3^- -N去除率的影响,将石英砂、ATP、铁粉、nZVI、ATP-nZVI分别单独填充于玻璃柱中,随后通入30 mg/L的 NO_3^- -N溶液,控制流量为0.5 mL/min进行PRB实验,按规定时间依次从出水容器中取样分析,用紫外分光光度法测定溶液中的 NO_3^- -N浓度,计算 NO_3^- -N去除率,结果见图10。

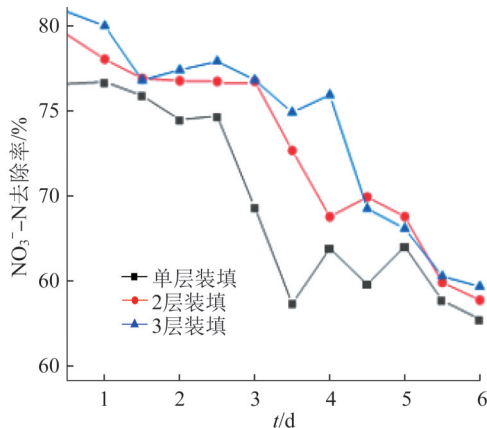
图 10 不同装填材料对 NO_3^- -N 的去除效果Fig. 10 Removal of NO_3^- -N by different filling materials

由图 10 可知,单独以石英砂作为填充材料时, NO_3^- -N 去除率为 $-0.72\% \sim 1.64\%$,这是由于石英砂对 NO_3^- -N 具有一定的吸附效果,但很微弱,出现负去除率的原因可能是石英砂在使用前没有清洗干净,导致表面有微弱的 NO_3^- -N 残留,所以造成出水 NO_3^- -N 偏高的现象;单独以 ATP 作为填充材料时, NO_3^- -N 去除率在 $8.44\% \sim 13.44\%$,因为 ATP 具有较大的比表面积,因而吸附了少量的 NO_3^- -N,吸附效果强于石英砂;当以铁粉作为填充材料时, NO_3^- -N 去除率在 $11.41\% \sim 41.21\%$,铁粉可将 NO_3^- -N 还原,在反应初期去除一定量的硝酸盐,但是由于其易被氧化,在水中不仅可与 NO_3^- -N 发生反应,还能与氧气反应生成铁氧化物,导致在 2 d 后其对 NO_3^- -N 的去除效率急速下降,不具备长久使用的特性;当以 nZVI 作为填充材料时,反应 6 d 内系统对 NO_3^- -N 去除率在 $30.89\% \sim 55.58\%$,去除效果与持续性比铁粉略好,但是由于其没有负载材料的支持,导致纳米零价铁发生团聚,对 NO_3^- -N 的去除效果也不理想;当以 ATP-nZVI 作为填充材料时,反应初始,系统对 NO_3^- -N 的去除率即达到了 76.32% ,由于凹凸棒土的负载,其具有一定的抗氧化性,且其活性位点利用率也得到小幅度提升,反应 6 d 内系统对 NO_3^- -N 去除率为 $62.59\% \sim 76.32\%$ 。综上,ATP-nZVI 作为 PRB 的填充材料时,系统对 NO_3^- -N 的去除稳定性与去除率得到有效提升,具有良好的实用性,且因为凹凸棒土比其他负载材料价格低廉,处理方式简单,更易于大规模使用。

2.7 装填方式对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响

为探究不同装填方式对 NO_3^- -N 去除效果的影响,将 ATP-nZVI 材料均匀地分为 2 份和 3 份,以石英砂作

为中间层,将材料分层填充于反应区。2 层装填上下石英砂为 4 cm,中间为 2 cm,空余部分填充介质。3 层装填上下石英砂为 4 cm,中间 2 层石英砂都为 1 cm,其余填充介质。随后通入 30 mg/L 的 NO_3^- -N 溶液,控制流量为 0.5 mL/min 进行 PRB 实验,按规定时间依次从出水容器中取样分析,用紫外分光光度法测定溶液中的 NO_3^- -N 浓度,计算 NO_3^- -N 去除率,并与单层填充方式进行对比,结果见图 11。

图 11 装填方式对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响Fig. 11 Effect of loading methods on NO_3^- -N removal by ATP-nZVI

由图 11 可知,反应初始,单层、2 层、3 层装填方式下系统对 NO_3^- -N 的去除率分别为 76.32% 、 80.74% 、 81.51% ,即 3 层装填方式下系统对 NO_3^- -N 的去除率最高。这可能是因为硝酸盐溶液刚进入反应柱时,底部的纳米零价铁反应活性位点相同,对 NO_3^- -N 的去除效果也相同,但是 2 层和 3 层的装填方式可以对 NO_3^- -N 进行 2 次和 3 次加工处理,且因为石英砂的装填使得材料装填更均匀,纳米零价铁之间更疏散,团聚减轻,因此对 NO_3^- -N 的去除效果更好。当反应进行 3 d 时,多层装填方式依旧能达到一个较高的 NO_3^- -N 去除率,之后 NO_3^- -N 去除率开始明显下降,而单层装填方式在反应 2.5 d 后 NO_3^- -N 去除率即快速下降,这是因为多层装填方式上部与中部的纳米零价铁表面的活性位点消耗较慢。反应进行 6 d 后,单层、2 层、3 层装填方式下系统对 NO_3^- -N 的去除率分别为 62.59% 、 63.71% 、 64.51% ,差别并不大,这是因为填装材料时,纳米零价铁投加量是一样的,由于凹凸棒土的负载,纳米零价铁并没有被水分子所氧化,里面的活性位点数量大致相同,因此单层和多层装填方式下纳米零价铁对 NO_3^- -N 都具有较

高的去除率,出水 NO_3^- -N 最大为 18.78 mg/L, 最终的去除效果都达到了地下水Ⅲ级标准。

2.8 流速影响

为探究不同流速对 NO_3^- -N 去除率的影响, 采用 PRB 实验, 在流速分别为 0.3、0.5、0.7 mL/min 的条件下, 考察了 ATP-nZVI 对质量浓度为 30 mg/L 的 NO_3^- -N 的去除情况, 结果见图 12。

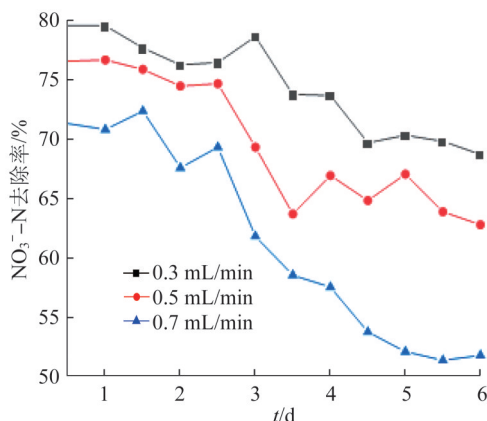


图 12 流速对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的影响

Fig.12 Effect of flow rates on NO_3^- -N removal by ATP-nZVI

如图 12 所示, 整体来看, 水流速度对 PRB 柱中 NO_3^- -N 的去除率有较大影响, 水流速度越快, NO_3^- -N 去除率就越低。在反应初始, 0.3、0.5、0.7 mL/min 3 种流速下, 系统对硝酸盐氮的去除率分别为 79.42%、76.32%、71.65%; 之后随反应进行, 纳米零价铁的活性位点被逐渐消耗, 不同流速下系统对 NO_3^- -N 的去除效果均有所下降, 去除率分别保持在 68.54%~79.42%、62.59%~76.32%、51.11%~71.65%。数据表明水流速度越慢, PRB 出水 NO_3^- -N 越低。这是因为: (1) 水流速度越慢, 硝酸盐水溶液在 PRB 中停留的时间越长, 纳米零价铁和 NO_3^- -N 接触的时间就越长, 两者之间反应越充分, 故 NO_3^- -N 去除率越高; (2) 水流速度越大, 单位时间内在柱中流过的硝酸盐溶液越多, 导致纳米零价铁的活性位点也在单位时间内消耗增多, 因此, 流速越大, NO_3^- -N 去除率越低。

2.9 机制探究

本节对 ATP-nZVI 去除 NO_3^- -N 的机理进行初步探索。在水样 pH=7, 反应温度为 25 °C, 投加 1.5 g/L 的 ATP-nZVI 的条件下进行静水实验, 对反应过程中的 pH、ORP 和反应产物进行监测, 结果见图 13。

图 13(a) 所示为实验过程中 pH 和 ORP 的监测数据。整体来看 pH 随着反应的进行呈上升趋势, 最终停

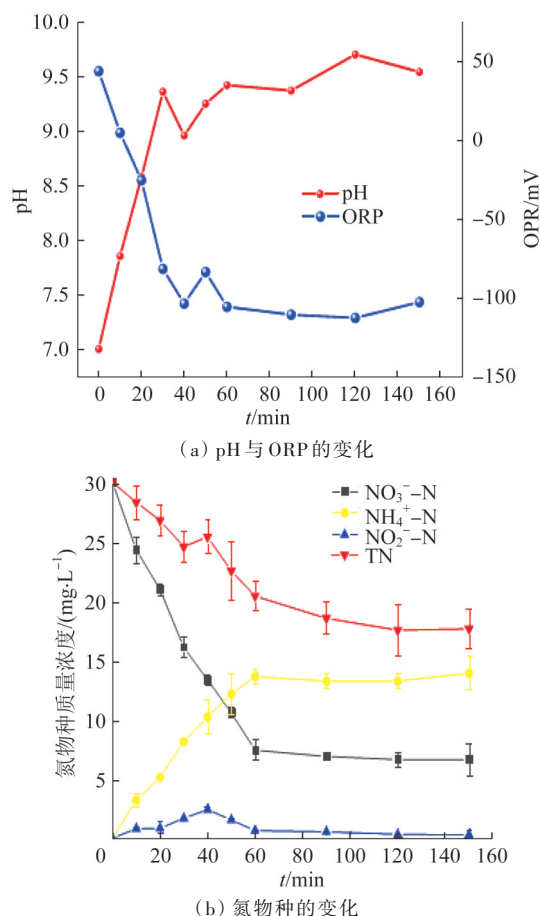


图 13 反应过程中 pH、ORP 和氮物种的变化

Fig. 13 Changes of pH, ORP and nitrogen species in the reaction process

留在 9.0~9.5 之间。碱性条件会有利于亚铁的沉淀^[6], 减少铁溶解造成的二次污染^[7]。ORP 随着反应的进行呈下降趋势, 最终保持在 -100 mV 左右, 说明反应溶液中发生了氧的消耗。

图 13(b) 所示为实验过程中溶液中氮物种含量随时间的变化。由图 13(b) 可知, NO_2^- -N 仅在反应前期被明显检测到, 这是因为 NO_2^- -N 还原为 NH_4^+ -N 和 N_2 所需的活化能低于 NO_3^- -N 还原至 NO_2^- -N 的活化能, 导致 NO_2^- -N 的消耗速率大于其生成速率, 故 NO_2^- -N 不会大量积累, 其在反应时间为 40 min 时达到峰值, 随后逐渐减小。氨氮随反应进行升至 14.71 mg/L, 而总氮下降至 17.64 mg/L, 表明最终硝酸盐大部分被转化为氨氮。

在 ATP-nZVI 对 NO_3^- -N 的还原过程中, 溶液中总的氮物种的量比初始量减少 58.8%, 这意味着氮的一部分从水相转化为气相, 即溶液中的一部分氮转化为氮气逸出^[8]。结合图 13(b) 可知, ATP-nZVI

处理硝酸盐过程中,大量 NO_3^- -N都被转化为其他氮物种,这主要源于ATP的吸附与nZVI的还原作用。由2.1节实验得知,ATP的化学吸附作用对 NO_3^- -N的去除贡献很小,因此ATP-nZVI对 NO_3^- -N的去除主要归因于nZVI的还原作用,而ATP对于nZVI的负载则加强了nZVI还原效率,具体反应机制见图14^[9],涉及到的反应见式(2)~式(10)。

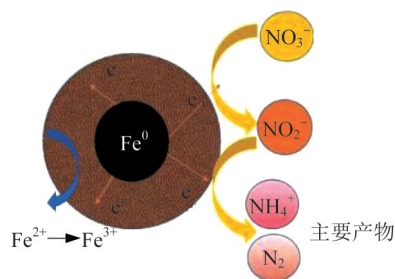
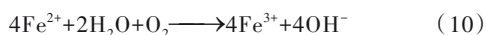
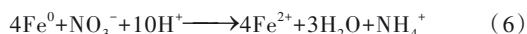
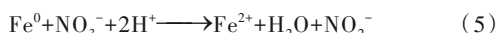
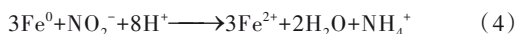
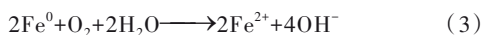


图14 反应机制图

Fig. 14 Reaction mechanism diagram



3 结论

本研究探究了ATP-nZVI对地下水硝酸盐的去除,得到以下结论:

(1)溶液中不同阴离子对ATP-nZVI去除 NO_3^- -N的反应有不同程度的抑制,其抑制作用顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, PO_4^{3-} 对ATP-nZVI去除 NO_3^- -N的抑制影响最大,导致了ATP-nZVI对 NO_3^- -N去除性能的急剧下降;当共存阴离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 存在时, NO_3^- -N转化为氨氮的百分比较无共存阴离子时均有所增加,表明共存阴离子或多或少地对氨氮的生成有促进作用。

(2)ATP-nZVI对 NO_3^- -N的去除率与反应温度呈正相关,但总体来讲其受温度变化的影响并不明显;各温度条件下 NO_2^- -N的生成量都较小,温度逐渐升高时, NO_3^- -N转化为氨氮的比例逐渐下降,生成 N_2 的比例逐渐上升,这表明较高的温度有利于

NO_3^- -N向氮气转化。

(3)同一pH条件下,ATP-nZVI对 NO_3^- -N去除率随着溶液硝酸盐质量浓度的增大而减小;对于相同质量浓度的硝酸盐溶液,相比在中性和碱性环境,其在酸性条件下 NO_3^- -N去除率较高。

(4)PRB柱填充不同材料时的去除效果为ATP-nZVI>nZVI>200目铁粉>ATP>石英砂。ATP-nZVI作为PRB的填充材料时,系统对硝酸盐的去除稳定性与去除率得到有效提升,具有良好的实用性。

(5)ATP-nZVI的装填层数越多,对硝酸盐的去除率越高,长效性也越好;流速越大,ATP-nZVI对于硝酸盐的去除率越小,效果越差。

(6)ATP-nZVI对硝酸盐的去除主要归因于nZVI的还原作用,而ATP对于nZVI的负载则加强了nZVI对硝酸盐的还原作用。

参考文献

- [1] 王润泽. 皂河-渭河交汇区交互带三氮的迁移转化规律研究[D]. 西安:长安大学,2019.
WANG Runze. Migration and transformation of nitrogen in Zaohe-Weihe intersection hyporheic zone[D]. Xi'an:Changan University, 2019.
- [2] GUO Jifeng, GUO Ping, YU Miaomiao, et al. Chemical reduction of nitrate using nanoscale bimetallic iron/copper particles[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2018, 27(5): 2023-2028.
- [3] VICENTE-MARTÍNEZ Y, CARAVACA M, SOTO-MECA A, et al. Adsorption studies on magnetic nanoparticles functionalized with silver to remove nitrates from waters[J]. Water, 2021, 13(13): 1757.
- [4] TAGHIZADEH S M, BERENJIAN A, ZARE M, et al. New perspectives on iron-based nanostructures[J]. Processes, 2020, 8(9): 1128.
- [5] YANG G C C, LEE H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways[J]. Water Research, 2005, 39(5): 884-894.
- [6] CHOE S, LILJESTRAND H M, KHIM J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(3): 335-342.
- [7] ZHANG Yun, LI Yimin, LI Jianfa, et al. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 526-531.
- [8] WANG Wei, JIN Zhaohui, LI Tielong, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. Chemosphere, 2006, 65(8): 1396-1404.
- [9] CHEN Yao, JIA Fangxu, LIU Yingjie, et al. The effects of Fe(III) and Fe(II) on anammox process and the Fe-N metabolism[J]. Chemosphere, 2021, 285: 131322.

[作者简介] 张笑天(1996—), 硕士研究生。E-mail: 466716221@qq.com。通讯作者: 祖波, 教授。E-mail: zubo@cqjtu.edu.cn。
[收稿日期] 2022-12-16(修改稿)