

硫酸铝强化纳米铁还原硝酸盐氮的研究

严烈^{1,2}, 徐斌^{1,2}, 夏圣骥^{1,2}, 高乃云^{1,2}, 李大鹏^{1,2}, 田富箱^{1,2}

(1 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092 2 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在水体溶解氧较高的条件下, 采用投加硫酸铝的方式强化纳米铁对硝酸盐氮的去除效果。结果表明, 投加硫酸铝可明显提高纳米铁对硝酸盐氮的去除效果, 当硝酸盐氮初始浓度为 10 mg/L、纳米铁投量为 5 g/L、硫酸铝投量为 100 mg/L 时, 反应 6 h 后对硝酸盐氮的去除率可达到 83%, 而不投加硫酸铝的情况下仅为 51%。纳米铁对硝酸盐氮的还原过程符合拟一级反应动力学规律, 其反应速率常数 k 随纳米铁投量和硫酸铝投量的增加而增大; 纳米铁对硝酸盐氮的去除率随 pH 的降低而升高, 随初始硝酸盐氮浓度的增加而下降; 纳米铁还原硝酸盐氮的表观活化能较低, 还原反应在常温下即很容易进行; 硝酸盐氮的最终还原产物为氨氮。

关键词: 纳米铁; 还原; 硝酸盐氮; 硫酸铝; 影响因素

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)03-0069-04

Nitrate Nitrogen Reduction by Nanoscale Zero-valent Iron with Addition of Aluminium Sulphate

YAN Lie^{1,2}, XU Bin^{1,2}, XIA Sheng-ji^{1,2}, GAO Naiyun^{1,2}, LIDa-peng^{1,2},
TIAN Fu-xiang^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University,
Shanghai 200092, China; 2 Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment < Ministry
of Education >, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The removal effect of nitrate nitrogen by nanoscale zero-valent iron (NZVI) was enhanced by addition of aluminium sulphate with high dissolved oxygen content. The result shows that the addition of aluminium sulphate can significantly improve the removal effect of nitrate nitrogen by NZVI. When the initial nitrate nitrogen is 10 mg/L, the NZVI dosage is 5 g/L, and the reaction time is 6 h, the removal rate of nitrate nitrogen reaches 83% with addition of aluminium sulphate of 100 mg/L, and 51% without addition of aluminium sulphate. The reduction process of nitrate nitrogen by NZVI follows the pseudo-first-order reaction kinetics. The higher the dosages of NZVI and aluminium sulphate are, the bigger the reaction rate constant k is. The removal rate of nitrate nitrogen by NZVI increases with the decrease of pH and decreases with the increase of the initial nitrate nitrogen concentration. Due to low apparent activation energy for reduction of nitrate nitrogen by NZVI, the reduction reaction can be performed at normal temperature. The final reduction product of nitrate nitrogen is ammonia nitrogen.

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目 (50708066); 国家科技支撑计划重点项目 (2006BAJ08B09)

Key words nanoscale zero-valent iron reduction; nitrate nitrogen; aluminum sulphate influence factor

由于农村地区大量氮素化肥的施用、生活污水和含氮工业废水的未达标排放以及污水的不合理回灌等共同影响,地表和地下水的硝酸盐氮污染问题日益严重,成为国内外普遍关注的焦点^[1]。去除硝酸盐氮的技术主要包括生物法、蒸馏、电渗析、反渗透和离子交换、化学还原剂法等。采用还原剂法脱除水中的硝酸盐氮是目前国内外研究的热点,比如零价铁还原技术。零价铁与污染物之间的反应一般在表面进行,因此选择比表面积大且具有极高表面活性的纳米级铁粉,可有效提高其对水体中污染物的去除效果。目前应用纳米铁还原硝酸盐氮的研究已有报道,也取得了较好的脱氮效果^[2],但是在实际应用中存在纳米铁粒子化学稳定性差、易氧化、易团聚等问题。笔者发现在溶解氧较高的条件下,单独使用纳米铁对硝酸盐的还原效果不明显,故提出通过投加硫酸铝来提高其脱氮效果,并考察了其影响因素。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验采用去离子水配制一系列不同浓度的 KNO_3 溶液,控制 pH 值为 5.5~5.8 溶解氧为 9.5~10.4 mg/L,水温为 12~14℃。试验用纳米铁呈深黑色,纯度为 99.9%,比表面积为 $6.5\sim 13\text{ m}^2/\text{g}$ 松装密度为 $0.35\sim 0.48\text{ g}/\text{cm}^3$,粒径范围为 1~300 nm(平均为 63.6 nm,主要集中在 20~100 nm)。纳米铁因粒径小、比表面积大、表面能高,易发生团聚,分散效果不好。

1.2 试验方法

称取一定量的纳米铁和硫酸铝置于 250 mL 反应瓶中,迅速加入 200 mL 一定浓度的 KNO_3 溶液,密封并放置在控温摇床中,在 200 r/min 的转速下进行反应。在不同的时间间隔取样(每次取 2 mL),经 0.45 μm 膜过滤后,采用紫外分光光度法测定硝酸盐氮浓度。通过改变不同的反应参数,考察硫酸铝投量、纳米铁投量、pH、硝酸盐氮初始浓度以及反应温度等对硝酸盐氮还原效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铝投量对纳米铁还原硝酸盐氮的影响

在硝酸盐氮初始浓度为 10 mg/L、纳米铁投加

量为 5 g/L、反应温度为 25℃的条件下,控制硫酸铝的投量分别为 0、30、50、65、80、100、120、150 mg/L,考察硫酸铝投量对纳米铁还原硝酸盐氮的影响。结果表明,在不同的硫酸铝投量下, $\ln(C_0/C_t)$ (C_0 和 C_t 分别为硝酸盐氮的初始和反应 t 时刻的浓度)与反应时间呈较好的线性相关性 ($R^2 > 0.98$),因此硫酸铝强化纳米铁还原硝酸盐氮的过程符合拟一级反应动力学规律。

随着硫酸铝投加量的增加,其反应速率常数 k 呈现出明显的增大趋势,同时对硝酸盐氮的去除效率也有了明显的提高。当硫酸铝投加量分别为 0、30、50、65、80、100、120、150 mg/L 时,反应 6 h 后对硝酸盐氮的去除率分别达到了 51%、57%、61%、70%、76%、83%、85% 和 87%。这说明投加硫酸铝可有效提高纳米铁对硝酸盐氮的去除效果。分析原因为:在单质铁与硝酸盐氮的反应过程中,纳米铁金属表面直接的电子转移是还原反应的决速步骤,添加一定量的硫酸铝作为反应载体可大大增强两者之间的电子转移反应^[3],从而明显提高纳米铁还原硝酸盐氮的能力。

2.2 纳米铁投量对处理效果的影响

在硝酸盐氮初始浓度为 5 mg/L、硫酸铝投量为 100 mg/L 的条件下,考察了纳米铁投量分别为 0.5、1、2、5、3、4、5 g/L 时对硝酸盐氮的去除效果。结果表明,在不同的纳米铁投量下, $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 均具有显著的线性关系 ($R^2 > 0.9$);随纳米铁投量的增加,反应速率常数 k 值不断增大, k 值从纳米铁投量为 0.5 g/L 时的 0.0427 h^{-1} 升至 5 g/L 时的 0.3353 h^{-1} ;另外发现,反应速率常数 k 值与纳米铁投量呈良好的线性关系,其相关系数 R^2 可达到 0.9323。纳米铁投量的增加一方面提高了基质反应物的浓度,增加了反应的推动力;另一方面有效增大了纳米铁的总表面积以及新鲜表面和硝酸盐氮的接触机会,在两者的共同作用下有效提高还原反应的速率和对硝酸盐氮的去除效果。

2.3 硝酸盐氮初始浓度对处理效果的影响

在纳米铁投加量为 5 g/L、硫酸铝投加量为 100 mg/L 的条件下,调节硝酸盐氮初始浓度分别为 1、3、5、10、20、30、50 mg/L,考察了硝酸盐氮初始浓度

对纳米铁还原效果的影响。结果表明, 当硝酸盐氮初始浓度分别为 1、3、5、10、20、30、50 mg/L 时, 反应 6 h 后对硝酸盐氮的去除率分别达到了 92%、89%、85%、83%、68%、53%、44%; 随硝酸盐氮初始浓度的增加, 其反应速率常数 k 值也逐渐降低。由此可知, 对硝酸盐氮的去除效果受起始浓度的影响较大。分析原因是对硝酸盐氮的去除过程将伴随着铁氧化物的生成, 硝酸盐氮的初始浓度越高, 生成的铁氧化物越多, 它们可能会沉淀在纳米铁的表面而占据活性位点^[4], 阻碍反应的进一步进行, 从而降低反应速率和去除效果。

2.4 初始 pH 对处理效果的影响

在纳米铁投加量为 5 g/L、硫酸铝投加量为 100 mg/L、硝酸盐氮浓度为 10 mg/L、反应温度为 25 °C 的条件下, 调控 pH 值分别为 2、1、3、2、5、5、6、8、8、8 考察 pH 对硝酸盐氮还原效果的影响。结果表明, 当 pH 值分别为 2、1、3、2、5、5、6、8、8、8 时, 对硝酸盐氮的去除率分别为 92%、89%、84%、81%、78%。由此可知, 初始 pH 较低时对硝酸盐氮的去除效果较好。分析原因: 较低的 pH 可促进铁的还原反应, 增加反应活性位点, 因为铁在还原硝酸盐氮的同时也消耗了 H^+ , 即所谓的酸洗铁作用^[5]; 在中性 pH 下, 少量的 Fe^{2+} 容易形成 $Fe(OH)_2$ 或铁的氧化物并沉积在铁的表面形成氧化膜^[6], 从而阻碍铁的还原反应, 但同时这种氧化膜对硝酸盐氮又有较好的吸附作用。因此 pH 越低越有利于铁还原硝酸盐氮, 但在中性条件下, 铁表面形成的氧化膜的吸附作用使得 pH 的影响有所降低。

2.5 反应温度对处理效果的影响

在硝酸盐氮初始浓度为 10 mg/L、纳米铁投量为 5 g/L、硫酸铝投量为 100 mg/L 的条件下, 控制反应温度分别为 5、10、15、25、35 °C, 考察反应温度对硝酸盐氮处理效果的影响。结果表明, 随反应温度的增加, 其反应速率常数 k 呈明显上升趋势, 从 5 °C 时的 $0.0732 h^{-1}$ 逐渐升高到 35 °C 时的 $0.4281 h^{-1}$; 当反应温度分别为 5、10、15、25、35 °C 时, 反应 6 h 后对硝酸盐氮的去除率分别为 32%、49%、72%、83%、90%。由此可知, 升高反应温度可明显增强对硝酸盐氮的处理效果。这是因为升高温度可加速铁与硝酸盐的化学反应, 提高反应活化能和铁表面的化学位点活性, 从而明显提高纳米铁还原硝

酸盐氮的能力。试验发现, 铁还原硝酸盐氮反应的 $\ln k$ 与绝对温度的倒数呈负相关, 根据阿伦尼乌斯方程, 可得还原反应的表现活化能为 40.78 kJ/mol 而一般反应的活化能范围为 40~200 kJ/mol 因此该还原反应在常温下即很容易进行。

2.6 反应机理

在投加硫酸铝的条件下, 纳米铁还原硝酸盐氮的过程中各种物质浓度的变化见图 1。

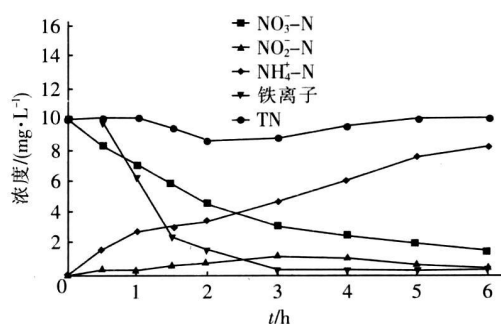


图 1 反应过程中各种物质浓度的变化

Fig 1 Variation of different matters concentration during reaction

由图 1 可知, 随着时间的延长, 硝酸盐氮浓度逐渐降低, 氨氮浓度逐渐升高, 而亚硝酸盐氮的浓度变化不大, 说明硝酸盐氮的最终还原产物是氨氮; 反应前、后基本维持了氮的平衡。溶液中的溶解氧使纳米铁表面被氧化生成铁氧化物, 并使纳米铁的反应活性降低, 而催化剂中的硫酸根离子能突破铁氧化物表面生成的钝化膜结构^[7], 使得零价铁重新以离子的形式被释放出来, 增强了其还原能力以及部分吸附特性。反应过程中, 铁氧化物表面的这层膜结构可包裹住一部分硝酸盐氮, 使得总氮浓度有所降低, 但随着反应的进行, 钝化的膜结构被打破, 使硝酸盐氮重新回到溶液中, 总氮浓度回升。

采用 ICP-AES 对反应溶液中的铁元素总含量进行分析发现, 溶解性铁浓度在最初很短时间内增加后, 随着时间的增加而逐渐降低。这是因为反应开始阶段, 投加大量的纳米单质铁, 使得部分有活性的铁立刻与硝酸盐发生反应, 并迅速转化为溶解性铁; 但随着反应的进行, 纳米铁颗粒可吸附溶解性铁, 使得溶解性铁量大大降低。

3 结论

① 在水体溶解氧较高的条件下, 投加一定量的硫酸铝可明显改善纳米铁对硝酸盐氮的还原去除

(下转第 75 页)

Ni/AC相比,对p-CBA和TOC的去除率分别提高了30%和25%。

参考文献:

- [1] Einaga H, Futamura S. Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone[J]. Appl Catal B Environ, 2005, 60(1-2): 49-55.
- [2] 鲁金凤,马军,何如,等. 负载型FeOOH催化臭氧氧化对THMFP的控制效果[J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 32-35.
- [3] 关春雨,马军,唐升卿,等. 蜂窝陶瓷催化臭氧氧化处理饮用水中试[J]. 中国给水排水, 2006, 22(5): 13-18.
- [4] 隋铭皓,马军,盛力. MnO_x/GAC多相催化臭氧氧化降解有机物机理探讨[J]. 中国给水排水, 2007, 23(7): 106-108.
- [5] Alvarez P M, Beltrán F J, Pocostales J P, et al. Prepara-

tion and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 72(3-4): 322-330.

- [6] Li Y, Anhui Wang Shuguang, Wei Jinqian, et al. Lead adsorption on carbon nanotubes[J]. Chem Phys Lett, 2002, 357(3-4): 263-266.
- [7] Stoyanova M, Christoskova S G, Georgieva M. Low-temperature catalytic oxidation of water containing 4-chlorophenol over Ni-oxide catalyst[J]. Appl Catal A: General, 2003, 248(1-2): 249-259.
- [8] Li Laisheng, Zhu W anpeng, Chen Le, et al. Photocatalytic ozonation of diethyl-phthalate over TiO₂ film[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2005, 175(2-3): 172-177.

电话: 13760731325

E-mail: likuka200@163.com

收稿日期: 2009-09-05

(上接第71页)

效果。当硝酸盐氮起始浓度为10 mg/L, 纳米铁投量为5 g/L, 硫酸铝投量为100 mg/L时, 反应6 h后对硝酸盐氮的去除率可达到83%, 而在不投加硫酸铝的情况下仅为51%。残余硫酸铝在一定碱度条件下可水解生成沉淀而去除, 是经济安全的催化剂, 便于推广使用。

② 在投加硫酸铝的条件下, 纳米铁对硝酸盐氮的还原过程遵循拟一级反应动力学规律, 且反应速率常数 k 值随硫酸铝投量的增加而逐步增大至最后趋于稳定, k 值随纳米铁投量的增大而线性增加; 纳米铁对硝酸盐氮的去除率随pH的降低而升高, 随硝酸盐初始浓度的增加而降低。

③ 在投加硫酸铝的条件下, 纳米铁还原硝酸盐的表观活化能较低, 还原反应在常温下即很容易进行; 纳米铁还原硝酸盐的主要产物为氨氮; 纳米铁对溶解性铁有一定的吸附作用。

参考文献:

- [1] Zhang W eixian. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. J Nanopart Res, 2003, 5(3-4): 323-332.
- [2] Ponder S M, Darab J G, Bucher J, et al. Surface chemistry

and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants[J]. Chem Mater, 2001, 13(2): 479-486.

- [3] Cheng I F, M uftik ian R, Fernando Q, et al. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 1997, 35(11): 2689-2695.
- [4] 张环,金朝晖,韩璐,等. 负载型纳米铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 83-87.
- [5] Masciangelo T, Zhang W X. Environmental technologies at the nanoscale[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(5): 102A-108A.
- [6] Yuan C, L ien H L. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles[J]. Water Qual Res J Can, 2006, 41(2): 210-215.
- [7] 李铁龙,康海彦,刘海水,等. 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.

电话: 13681752457

E-mail: lovepoint@126.com

收稿日期: 2009-08-18