零价铁还原水中硝酸盐的机理及影响因素

范潇梦， 关小红， 马 军
(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院，黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要： 对零价铁 (Fe^0)化学反硝化法脱除水中 NO_3^- 的原理及其影响因素进行了全面综述，并提出了未来的研究方向。Fe^0 化学反硝化 NO_3^- 的含氮产物在酸性条件下以 NH_4^+ 为主，中性条件下以 N_2 为主。pH是影响 Fe^0 还原硝酸盐的主要因素，Fe^0/NO_3^- 负荷、Fe^0 的投量、搅拌强度等影响着反硝化速率，溶解氧基本不影响反硝化进程，而不同的共存离子则分别对反硝化过程起着不同的作用。仅用 Fe^0 还原 NO_3^- 的效率较低，采用辅助手段的 Fe^0 还原 NO_3^- 新技术将成为未来的研究方向。

关键词： 零价铁； 硝酸盐； 化学反硝化； 影响因素
中图分类号： TU99 **文献标识码**： B **文章编号**： 1000 - 4602(2008)14 - 0005 - 05

Mechanisms and Affecting Factors of Nitrate Reduction by Zero-valent Iron

FAN Xiao-meng, GUAN Xiao-hong, MA Jun
(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The mechanisms and affecting factors of nitrate reduction by zero-valent iron (Fe^0) are reviewed, and the possible research topics in future are proposed. The dominating products of chemical denitrification by Fe^0 are NH_4^+ and N_2 under acidic conditions and under neutral conditions, respectively. Among the factors affecting denitrification by Fe^0, pH is the most important one. Fe^0/NO_3^- loading rate, Fe^0 dosage and mixing intensity are factors influencing denitrification rate while dissolved oxygen concentration has little effect on denitrification. Different co-existing ions have different effects on denitrification by Fe^0. Since the efficiency of dinitrification by Fe^0 is low, new technologies assisted with other methods will be the hot topics in future.

Key words: zero-valent iron; nitrate; chemical denitrification; affecting factors

将水中硝酸盐氮还原为氮气的方法可以分为两大类：生物反硝化和化学反硝化[1]。生物反硝化法早在 20世纪 80年代初就已有实际应用，但仍存在一些缺点：①工艺复杂、运行管理要求高；②可能造成各种不同程度的二次污染，一般需要后续处理；③反硝化速度慢、所需反应器体积庞大、建设费用高；④不太适用于小规模及分散给水处理。与生物反硝化相比，化学反硝化法具有两个潜在的突出优点：①单位体积反应器的脱硝速度比生物反硝化法快得多；②工艺简单，对运行管理的要求低。化学反硝化技术包括化学催化反硝化法和活泼金属还原法。尽管化学催化反硝化可以将大部分硝酸盐氮还原成氮气，但反应过程中传质因素对催化反硝化活性和选择性的影响，使该方法离实际应用还有相当大的距

基金项目： 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划项目 (HITQNJS. 2007. 038)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

离;活泼金属还原法则因操作简单、反应速度快而受到许多学者的关注。20世纪 90年代后利用铁粉作为还原剂去除水中硝酸盐氮的研究被广泛开展,国内外许多学者利用零价铁(Fe^0)治理硝酸盐污染,取得了初步成果[2,3],并且已有利用 Fe^0 作为渗透反应墙原位修复硝酸盐污染的成功案例[4,5]。

1 Fe^0 脱除硝酸盐的原理

1.1 物理吸附作用

作为反应材料的 Fe^0 粒径非常小,一般为毫米级甚至是纳米级。在以铁粉为原料时,其粒径为 0.5 mm左右[6];而以纳米铁为原料时,其粒径仅为 1～100 nm[7～9]。较小的铁粒直径增加了 Fe^0 的比表面积,增强了铁粉的吸附能。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%[10],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。因此,铁粉(尤其是纳米铁粉)有较高的吸附性,可以吸附水中的部分硝酸盐,这种吸附是广谱性的。但铁粉的密度较大,在水中的孔隙率较小,因而其吸附作用不能充分发挥。顾莹莹等人采用海绵铁去除硝酸盐,由于海绵铁的孔隙率高、吸附性强,从而增加了其对硝酸盐的脱除率[11]。

1.2 化学还原作用

铁粉作为还原剂可与水中的硝酸盐发生氧化还原反应,将 NO_3^- 还原为 NO_2^-、NH_4^+、NH_3^+、N_2 等形式,从而降低水中硝酸盐的浓度。自 20世纪 90年代以来,很多学者研究了 Fe^0 还原硝酸盐的反应过程,根据末端含氮产物的不同可分为以下几类反应过程:

① 产物为 N_2。Flis[12]和 Siantar等人[13]认为好氧条件下 Fe^0 首先被 NO_3^- 氧化为 Fe_2O_3,同时得到终端产物 N_2,反应方程式如下:

$$10Fe^0 + 6NO_3^- + 3H_2O \longrightarrow 5Fe_2O_3 + 3N_2 + 6OH^- \quad (1)$$

在缺氧或厌氧条件下则发生如下反应[2,14,15]:

$$5Fe^0 + 2NO_3^- + 6H_2O \longrightarrow 5Fe^{2+} + N_2 + 12OH^- \quad (2)$$

② 产物为 NO_2^-。在酸性条件下 Fe^0 可能被氧化成 Fe^{2+},同时 NO_3^- 转变为 NO_2^-,反应方程式如下[2,12,13,16]:

$$Fe^0 + NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O + NO_2^- \quad (3)$$

③ 产物为 NH_4^+。较多的研究者[15,17]认为 NO_3^- 被 Fe^0 还原后的主要产物是 NH_4^+,Fe^0 则被氧化成 Fe^{2+},反应方程式如下:

$$4Fe^0 + NO_3^- + 7H_2O \longrightarrow 4Fe^{2+} + NH_4^+ + 10OH^- \quad (4)$$

$$4Fe^0 + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Fe^{2+} + 3H_2O + NH_4^+ \quad (5)$$

④ 其他含氮产物。李铁龙等人[18]通过对 Fe^0 还原硝酸盐过程中氮素的平衡计算发现,硝酸盐在被还原成 NH_4^+ 之前还有很多其他形式的存在价态,如 N_2O、N_2H_4 等。

在 Fe^0 还原硝酸盐的过程中,Fe^0 的最终形态除 Fe^{2+} 外,可能还以 Fe^{3+} 或 Fe_3O_4 的形式存在[19,20],反应方程式如下:

$$8Fe^0 + NO_3^+ + 10H^+ \longrightarrow 8Fe^{3+} + 3H_2O + NH_4^+ \quad (6)$$

$$2.82Fe^0 + 0.75Fe^{2+} + NO_3^- + 2.25H_2O \longrightarrow 1.19Fe_3O_4 + NH_4^+ + 0.50OH^- \quad (7)$$

通过以上分析,可将 Fe^0 还原硝酸盐的化学机理及途径归纳如图 1所示。

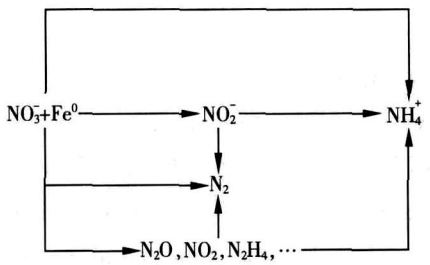

图 1 Fe^0 还原硝酸盐的路径[18]

Fig 1 Pathway of nitrate reduction by zero valent iron

2 Fe^0 脱除硝酸盐的影响因素

2.1 比表面积浓度

铁的比表面积浓度是单位溶液体积中 Fe^0 的表面积,是铁投加剂量与比表面积的乘积。铁与硝酸盐氮的反应发生在金属铁的表面,因此 Fe^0 的比表面积浓度是影响降解反应最重要的因素。李铁龙等人[18]通过改变纳米铁与硝酸盐氮的物质的量之比来考察纳米铁投加剂量对脱硝的影响,发现当 $n(Fe^0):n(NO_3^-)<8$时,脱硝反应级数 >1,且表观反应速率常数非常小(最小为 8.01×10^{-8});当 $n(Fe^0):n(NO_3^-)<8$时,反应级数 <1,且随着 Fe/N 的增加,反应速率常数也在增加(相对于低投量

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时)。Liao等人[21]的研究则表明,随着 Fe^0 表面负荷的增大,对 NO_3^- 的去除率逐渐降低。为此,很多学者在研究中均采用纳米铁替代微米级铁粉或普通铁粉去除硝酸盐,前者的反应速率是后两者的 1～2个数量级倍[2]。

2.2　Fe^0 的投量

当铁粉投量足够大时,不同初始硝酸盐浓度的 NO_3^- 最终均可达到被完全去除的效果(搅拌强度足够大时)。NO_3^- 浓度的变化遵循假一级反应动力学方程[18,22],其反应速率可用下式表示:

$$r = -\frac{dC}{dt} = KC^n \tag{8}$$

式中　r——反应速率

C——NO_3^- 浓度

t——反应时间

K——反应速率常数

n——反应级数

当限制铁粉投量时,Liao等人发现 NO_3^- 的去除速率随铁粉投量的增加而增大,铁粉粒径为 10 μm、初始 NO_3^- 浓度为 52.5 mg/L时,在控制 pH为 4的条件下,当 Fe^0 投量从 1 g/L增大到 2 g/L时,在 30 min内对 NO_3^- 的去除率从 15%增加到 100%;但当 Fe^0 投量增大到 3 g/L时,对 NO_3^- 的去除速率并无明显增加。Chen等人[23]也得到了类似的研究结果。Choe等人[2]则发现,在初始 NO_3^- 浓度为 200 mg/L的条件下,当铁粉(粒径为 75～150 μm)投量 <50 g/L时,Fe^0 与 NO_3^- 的反应速率遵循假一级反应,而当 Fe^0 投量 >50 g/L时,该反应速率遵循零级反应。

2.3　pH

由 Fe^0 还原 NO_3^- 的化学机理可以看出,反应体系在不同的酸度条件下含氮产物也不同。Hu等人[24]在研究铁粉脱除硝酸盐的过程中发现,不同 pH条件下 NO_3^- 分别被还原为 NH_3、N_2 或二者均有;当 pH分别为 2、3、4和 5时 N_2 在含氮产物中的比例分别为 0、30%、31%和 45%;pH影响含氮产物的途径可用图 2表示。李铁龙[18]和 Chen等[23]通过氮平衡计算发现,酸性条件下含氮产物的种类更多,可能以 N_2O、N_2H_4、NO_2 的形式存在。

pH不仅影响含氮产物的种类及氮平衡,还影响 NO_3^- 的去除率,如 Chen等人[23]的研究结果表明,当反应体系的 pH分别控制在 8.5和 4时,对 NO_3^- 的去除率分别为 15%和 90%。此外,pH的升高对体系的反应速率有负作用,如 Choe等[25]指出,当体系的 pH从 6变化到 11时,反应速率的对数与 pH呈线性负相关,相关系数为 -0.46;Alowitz和 Scherer[17]则发现当 pH从 5.5变化到 9时,该相关系数为 -0.49。Cheng等[26]研究了不同 pH下铁粉(325目)对硝酸盐氮的还原作用,发现这一反应速率的快慢顺序为:$v_{pH=5} > v_{pH=6} > v_{pH=7}$;周玲等[27]在试验中发现这一顺序为:$v_{pH=1.96} > v_{pH=2.96} > v_{pH=3.99} > v_{pH=5.01}$。由此可见,较低的 pH有利于 Fe^0 还原 NO_3^-。

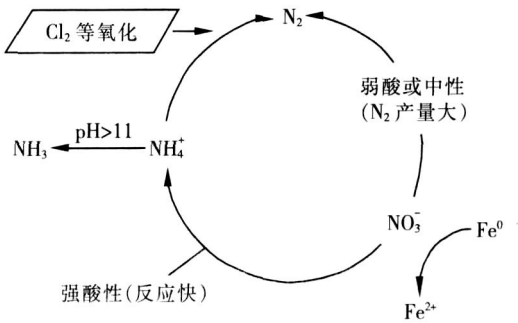

图 2　pH对 NO_3^- 还原产物的影响[24]

Fig 2　Pathway of nitrate reduction by zero valent iron under different pH

2.4　反应时间

众多学者的研究表明,反应时间几乎不成为 Fe^0 还原硝酸盐的限制性因素。Chen等[23]的试验表明:当体系 pH为 4.0、初始 NO_3^- 浓度为 25 mg/L、Fe^0 投量为 10 g/L、反应时间分别为 60 min和 3 min时的 NO_3^- 去除率分别为 90%和 87%。可见,在 pH=4时 Fe^0 还原 NO_3^- 的反应速度很快。李胜业等[28]在用还原铁粉去除地下水中硝酸盐的研究中发现,初始 NO_3^--N浓度为 30 mg/L的水样试验结果显示,当初始 pH为 2、停留时间为 8 min时,出水中几乎检测不到 NO_3^--N;而当初始 pH为 2、初始 NO_3^--N浓度为 90 mg/L、停留时间为 4 min时,对 NO_3^--N的去除率也可达 98.16%。据此认为,只要进水的酸度足够大,停留时间 >4 min,对不同初始浓度的硝酸盐氮的去除率都能达到 90%。Huang[16]和 Liao[21]的研究同时发现,在 pH=4时反应初期的几分钟内存在一个停滞期,主要是因为反应初期形成的 H_2 或氧化膜阻碍了反应的顺利进行。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.5 溶解氧浓度

Huang等[29]在研究 Fe^0 同时去除 NO_3^- 和溶解氧 (DO)时发现,DO未对 Fe^0 去除 NO_3^- 的效果产生影响,但 DO的存在使得铁粉表面形成纤铁 (γ-FeOOH)。李胜业等[28]也得到了类似的结果:无论是否采用 N_2 保护反应体系,Fe^0 去除 NO_3^- 的效果几乎没变化。在中性条件下,DO的存在可以使铁粉表面形成钝化膜,阻碍反应的进行,而在强酸性条件下 DO的影响则较小。

2.6 共存离子

含硝酸盐原水中往往含有多种离子,它们的存在影响着 NO_3^- 的去除效果。周玲等[27]在用还原铁粉脱除地下水中的硝酸盐时发现,原水中的共存离子降低了 NO_3^- 的去除率。Chalermchai等[30]通过研究 Fe/CO_2 系统对 NO_3^- 的去除认为,中性环境下 Ca^{2+}的存在能够延迟 Fe^0 对 NO_3^- 的去除,Na^+轻微阻碍反应进行,而 Cl^- 则可以起到促进作用。康海彦等[31,32]采用铁屑修复地浸采铀地下水中硝酸盐污染时发现,溶液中共存的 Ca^{2+}、Mg^{2+}对 NO_3^--N的去除影响不大,而 SO_4^{2-}、HCO_3^- 的存在可明显降低去除 NO_3^--N的效果。

2.7 搅拌强度

Fe^0 与 NO_3^- 的反应发生在 Fe^0/H_2O 界面处,NO_3^- 向 Fe^0 表面的扩散速率影响着整个反应的速率,甚至可能成为限制性步骤。因此,提高反应体系的搅拌强度有利于 NO_3^- 的去除。Choe等[2]的试验结果显示:采用纳米 Fe^0 (10 g/L)还原 NO_3^- (初始浓度 100 mg/L)时,该假一级反应的速率常数 K_{obs}在搅拌转数 <40 r/min时,与转数成正比,继续增加转数,则去除效果增加不明显;Fe^0 还原 NO_3^- 的过程为宏观传质控制过程。

3 结语

采用零价铁粉还原水中的硝酸盐具有共同的缺点:①反应中需要比较严格地调节 pH;②反应后的水中有较多的氨氮和亚硝酸盐氮,需要后续处理。但由于铁粉的来源广泛、价格低廉,反应速度较快,除 pH外,对环境 (如温度)无特别要求,因而铁还原法还会继续受到关注。目前出现了几种改进措施,如 Choe提出了一种纳米铁粉 (1～100 nm)反硝化法,在无氧条件下纳米铁粉可将硝酸盐氮还原为氮气,反应后的水中几乎没有其他中间产物和氨氮;Chalermchai等采用向 NO_3^- 溶液中鼓入 CO_2 的方法增加反应体系的酸度,以加快 Fe^0 还原 NO_3^- 的速度;Cheng等指出对铁粉进行预处理 (如酸洗、超声波照射)和采用镍作催化剂均可提高 NO_3^- 的去除率。可见,采用带有辅助手段的零价铁脱除水中的硝酸盐将成为新的研究方向。

参考文献:

[1] 范彬,黄霞. 化学反硝化法脱除地下水中的硝酸盐[J]. 中国给水排水, 2001, 17(11): 27-31.

[2] Choe 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.

[3] Westerhoff P. Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron(Fe^0)[J]. J Environ Eng, 2003, 129(1): 10-16.

[4] Louis A Schipper, Vojvodic-Vukovic M. Rates of nitrate removal from groundwater and denitrification in a constructed denitrification wall[J]. Ecol Eng, 2000, 14(3): 269-278.

[5] Chew C F, Zhang T C. In-situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics/iron wall processes[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(7): 135-142.

[6] Huang Y H, Zhang T C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder[J]. Water Res, 2004, 38: 2631-2642.

[7] 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.

[8] Yang Gordon C C, Lee Hsaio-Lan. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways[J]. Water Res, 2005, 39(5): 884-894.

[9] Zhang Huan, Jin Zhao-hui, Han Lu, *et al*. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(supplement 1): 345-349.

[10] Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water-review[J]. J Environ Eng, 1997, 123(4): 371-380.

[11] 顾莹莹,高孟春,贾永刚,等. 海绵铁还原水中硝酸盐的初步研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(7): 82-84.

[12] Flis J. Stress corrosion cracking of structural steels in

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

nitrate solutions[J]. Mater Sci Mono, 1991, 59: 57 - 94.

[13] Siantar D, Schreier C G, Chou C S, *et al* Treatment of 1,2 - dibromo - 3 - chloroproprane and nitrate contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts[J]. Water Res, 1996, 30(10): 2315 - 2322.

[14] Till B, A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 634 - 639.

[15] Kielemoes J, de Boever P, Verstraete W. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(4): 663 - 671.

[16] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron[J]. Water Res, 1998, 32(8): 2257 - 2264.

[17] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(3): 299 - 306.

[18] 李铁龙,刘海水,金朝晖,等. 纳米铁去除水中硝酸盐氮的批试验[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(2): 264 - 268.

[19] Huang Y H, Zhang T C. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH[J]. J Environ Eng, 2002, 128: 604 - 611.

[20] Huang Y H, Zhang T C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder[J]. Water Res, 2004, 38: 2631 - 2642.

[21] Liao Chih-hsiang, Kang Shyh-fang, Hsu Yu-wei Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide[J]. Water Res, 2003, 37: 4109 - 4118.

[22] Su C M, Puls R W. Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2715 - 2720.

[23] Chen Yi-ming, Li Chi-wang, Chen Shiao-shing Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal[J]. Chemosphere, 2005, 59: 753 - 759.

[24] Hu Hong-ying, Naohiro Goto, Koichi Fujie, *et al* Reductive treatment characteristics of nitrate by metallic iron in aquatic solution[J]. J Chemical Eng Japan, 2001, 34(9): 1097 - 1102.

[25] Choe S, Liljestrand H M, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes[J]. Appl Geochem, 2004, 19: 335 - 342.

[26] Cheng I F, Muftikian R, Fernando Q, *et al* Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 1997, 35(11): 2689 - 2695.

[27] 周玲,李铁龙,全化民,等. 还原铁粉去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 368 - 372.

[28] 李胜业,金朝晖,金晓秋,等. 还原铁粉反应柱去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1203 - 1206.

[29] Huang Yong H, Zhang Tian C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+}[J]. Water Res, 2005, 39: 1751 - 1760.

[30] Chalermchai Ruangchainikom, Liao Chih-Hsiang, Jin Anotai, *et al* Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe^0/CO_2 process[J]. Chemosphere, 2006, 63: 335 - 343.

[31] 康海彦,金朝晖,修宗明,等. 铁屑修复地浸采铀地下水中硝酸盐污染的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 198 - 200.

[32] Cheng S F, Huang C Y, Liu J Y. Study of different methods for enhancing the nitrate removal efficiency of a zero-valent metal process[J]. Water Sci Technol, 2006, 53(11): 81 - 87.

电话: (0451) 86283010　15945185972
E - mail: hrbfxm@126.com
收稿日期: 2008 - 03 - 17

全面规划、统筹兼顾、
标本兼治、综合利用水资源

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net