

不同 pH 下铁腐蚀产物对铁粉还原硝酸盐的影响

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: 对不同初始 pH 下铁粉还原硝酸盐时所形成的腐蚀产物进行了试验研究。结果表明: 腐蚀产物的主要成分是 Fe_3O_4 和 $\text{FeO}(\text{OH})$, 随反应体系初始 pH 值的降低, Fe_3O_4 的比例逐渐增大; 腐蚀产物表面呈多孔疏松结构, 对 Fe^{2+} 具有一定的吸附作用, 可在一定程度上促进铁粉对硝酸盐的还原; 铁腐蚀产物的形成总体上降低了铁对硝酸盐的还原效果, 较低 pH 值条件下形成的铁腐蚀产物对硝酸盐去除效果的影响较小。

关键词: 铁粉; 还原; 硝酸盐; 铁腐蚀产物; pH

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)11-0092-03

Effect of Iron Corrosion Products on Nitrate Reduction by Iron Powder under Different pH

FAN Xiao-meng, GUAN Xiao-hong, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The iron corrosion products produced by the reduction reaction between iron and nitrate under different pH were studied. The results shows that the iron corrosion products are mainly composed of Fe_3O_4 and $\text{FeO}(\text{OH})$, and the proportion of Fe_3O_4 is much higher under lower pH value; the iron corrosion products can facilitate the nitrate reduction by adsorbing more ferrous ions because of its porous and loose structure; the iron corrosion products somewhat inhibit the reduction, and the corrosion products formed under lower pH condition have slight influence on the removal effect of nitrate.

Key words: iron powder; reduction; nitrate; iron corrosion products; pH

采用铁粉还原法去除水中的硝酸盐, 具有高效、低耗、无二次污染等优点, 目前被广泛研究^[1~4]。但有关铁粉还原硝酸盐时在表面产生的腐蚀产物对硝酸盐去除效果的影响方面却少有文献报道。铁粉还原硝酸盐时, 产生的铁腐蚀产物会包覆在铁粉表面, 可能阻碍硝酸盐的去除, 且不同腐蚀产物的阻碍作用大小可能不同; 另外, 由于铁粉还原硝酸盐的反应多在酸性条件下进行, 腐蚀产物可能会在酸的作用下解析出来而进入溶液体系, 且不同 pH 下的解析

速度不同。因此, 有必要对这些铁腐蚀产物进行研究, 为提高硝酸盐的去除效果提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验采用 KNO_3 (分析纯, 99%) 作为硝酸盐氮的来源, 用 HCl 溶液调节反应体系的 pH; 采用纯铁粉作为硝酸盐的还原剂, 其外观不规则, 比表面积为 $0.06 \text{ m}^2/\text{g}$, 粒径为 160~200 目。试验用溶液均采用超纯水配制。试验开始时不进行溶液脱氧处理,

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)

但在反应时容器处于密封状态。

1.2 分析项目及方法

采用 S-570型扫描电镜观测铁粉的粒径和铁腐蚀产物的表面形态(SEM分析);采用 D/max-RB型旋转阳极 X射线衍射仪分析腐蚀产物的化合物组成(XRD分析),其元素组成则采用 PHI 5700 ESCA system X射线电子能谱仪(XPS)分析; NO_3^- -N、 NO_2^- -N的浓度采用离子色谱法测定; NH_3 -N浓度采用纳氏试剂分光光度法测定; Fe^{2+} 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定。

1.3 试验方法

取 pH值分别为 2、3和 4的 KNO_3 溶液(浓度为 50 mg/L) 100 mL置于 150 mL的玻璃小瓶中,分别加入 0.15 g铁粉,密封后将小瓶置于旋转搅拌器上进行反应(室温),转速为 60 r/min,试验期间不再调节反应体系的 pH值。反应时间从 5 min到 2 h不等,反应计时从加入铁粉开始。以不加铁粉的空白试验作参比。反应结束后用 0.45 μm 滤膜过滤溶液,测定滤液中的铁离子、(亚)硝酸根离子浓度;将反应后的铁粉颗粒用超纯水清洗 3次,在真空干燥箱中干燥 2 h后作 SEM、XRD及 XPS分析。

2 结果与讨论

2.1 pH对铁腐蚀产物组成的影响

试验结果表明,无论在何种酸性条件下(pH值为 2~4),铁粉还原硝酸盐的反应开始后几分钟内即在铁粉的表面产生一层黑色的覆盖物,但 H_2 却没有因覆盖物而停止产生。这说明铁粉被 HCl 和 KNO_3 腐蚀后所形成的表面覆盖物是一种特殊的氧化物或氢氧化物,由于其粒径较小,因此在众多纳米铁粉还原硝酸盐的研究中未见报道^[4],目前尚无关于该类腐蚀产物组成的定论。

在本试验条件下,对铁腐蚀产物进行 XRD及 XPS分析,结果如表 1所示。

表 1 铁腐蚀产物的化学组成

Tab. 1 Composition of iron corrosion products

pH	铁腐蚀产物组成 / %	
	Fe_3O_4	$\text{FeO}(\text{OH})$
2	100	—
3	87.3	12.7
4	56.4	43.6

由表 1可知,铁腐蚀产物的主要成分是 Fe_3O_4 和 $\text{FeO}(\text{OH})$;当 pH=2时,腐蚀产物全部为 Fe_3O_4 ,

没有 $\text{FeO}(\text{OH})$ 生成;随反应体系初始 pH值的增大, Fe_3O_4 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的组成比例发生了变化,当 pH值增至 4时, Fe_3O_4 含量仅占 56.4%, $\text{FeO}(\text{OH})$ 含量则增至 43.6%,这是因为在较强的酸性条件下,体系中的 Fe^{2+} 量较大,初期形成的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 可转化成 Fe_3O_4 ,随着 pH的增加, Fe^{2+} 的量逐渐减少, $\text{FeO}(\text{OH})$ 转化成 Fe_3O_4 的量也逐渐减少。

2.2 pH对铁腐蚀产物表面形态的影响

为了考察铁腐蚀产物的表观形态变化,分别对不同 pH值下反应前、后的铁粉颗粒表面微观结构进行了电镜扫描。结果发现,铁腐蚀产物的形态并非致密的氧化膜,其表面多孔,呈现出具有很多微孔隙的疏松结构,具有明显的白色蚀斑;三种 pH条件下所形成的腐蚀产物均为非晶体,且不同于绿锈;当 pH值较低(pH=2)时,腐蚀产物表面的微孔结构较多,随着 pH值的增加,微孔的数量明显减少。较多的微孔结构可提高其对 Fe^{2+} 的吸附能力,为 Fe^{2+} 与 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的反应创造有利条件,这从另一方面解释了低 pH值时腐蚀产物中 Fe_3O_4 的比例较大的原因。

2.3 铁腐蚀产物对硝酸盐去除效果的影响

试验发现,每次试验的前 10 min内均有气泡(H_2)产生,而铁粉表面的腐蚀产物在反应 5 min后即开始出现,这说明铁粉表面覆盖物(腐蚀产物)的形成并未完全阻止铁粉与盐酸的反应,也就不能完全阻止铁粉还原硝酸盐。为定量考察铁腐蚀产物对硝酸盐去除效果的影响,将 3份相同量(过量)的铁粉分别在初始 pH值为 2、3和 4的条件下与硝酸盐反应 2 h(前段反应),之后将 3份铁粉取出(表面覆盖腐蚀产物),用超纯水冲洗后分别置于 KNO_3 溶液(浓度为 200 mg/L, pH=5)中,使之继续还原硝酸盐(后段反应),结果见图 1。

由图 1可知,较低 pH值下形成的腐蚀产物对 NO_3^- -N去除率的影响较小;反应 2 h后,在 pH值分别为 2、3和 4时形成的表面覆盖腐蚀产物的铁粉,对 NO_3^- -N的去除率分别为 35.5%、30%和 25%,而未被腐蚀产物覆盖的纯铁粉对 NO_3^- -N的去除率为 67.5%。分析其原因:①铁腐蚀产物覆盖在铁粉表面,在一定程度上阻碍了铁与 NO_3^- -N的反应,因此未覆盖腐蚀产物的纯铁粉对 NO_3^- -N的去除率最高;②低 pH值条件下形成的腐蚀产物具有较大的比表面积,从而可以在前段反应中吸附更

多的 Fe^{2+} , 并将之带入后段, 参与 Fe^0 还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的反应^[5], 因此较低 pH 值下形成的腐蚀产物对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率的影响较小。

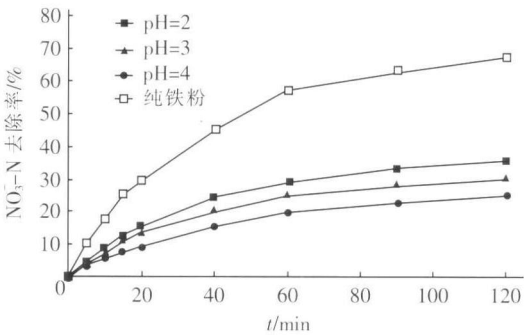


图 1 不同 pH 下形成的铁腐蚀产物对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除效果的影响

Fig 1 Effect of iron corrosion products formed under different pH on nitrate removal efficiency

3 结论

- ① 采用铁粉还原硝酸盐时, 在铁粉的表面会形成一层黑色的腐蚀产物, 其主要成分是 Fe_3O_4 和 $\text{FeO}(\text{OH})$; 随反应体系初始 pH 值的增加, Fe_3O_4 的比例逐渐减小, 而 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的比例逐渐增大。
- ② 电镜扫描结果表明, 铁腐蚀产物表面为非晶态的多孔疏松结构, 反应体系的初始 pH 值越低, 铁腐蚀产物的比表面积越大, 则越有利于对 Fe^{2+} 的

吸附。
③ 铁腐蚀产物的形成降低了铁粉对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原效果, 较低 pH 值条件下形成的铁腐蚀产物对铁还原硝酸盐的影响较小。

参考文献:

[1] 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.
[2] 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.
[3] 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.
[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, 2008, 22 (15): 82 - 87.
[5] Huang Y H, Zhang T C. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH [J]. J Environ Eng, 2002, 128 (7): 604 - 611.

电话: (0451) 86283010
E - mail: hrbfxm@126. com
收稿日期: 2008 - 12 - 20

(上接第 91 页)

本、不同阶段的指标对水质整体评价结果的影响程度。
③ 根据专家的打分结果, 按照百分比法对关键指标赋予权值, 能够充分利用专家的经验客观地反映评价结果的可靠性, 体现关键指标对风险控制的导向。
④ 评价公式中关键指标的关键限值是在样本小区一年的水质检测数据和操作规程的基础上建立的, 监测数据不足以识别各关键指标的统计特征, 因此需要在应用过程中依据大量的历史数据、运行经验和生产性试验逐步修正和完善。

参考文献:

[1] FAO/WHO Codex Alimentarius Commission Food Hygiene Basic Texts (3rd ed) [M]. Rome: FAO, 2003

[2] Mullenger J, Ryan G, Heam J. A water authority's experience with HACCP [J]. Water Supply, 2002, 2 (5 - 6): 149 - 155.
[3] 孙傅, 陈吉宁, 曾思育. HACCP 体系用于给水处理厂浊度控制的研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23 (13): 1 - 6.
[4] 李青, 何磅礴. 广州市住宅小区管道直饮水项目现状调查与分析 [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (5): 103 - 105.
[5] 李青, 何磅礴, 张殿君, 等. 防止直饮水水质污染的技术措施 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (7): 83 - 85.

电话: (020) 61230096 13042011372
E - mail: mystone1999@gdqc. edu. cn
收稿日期: 2009 - 01 - 21