



第 14卷第 12期 2020年 12月 Vol. 14, No.12 Dec. 2020

(www) http://www.cjee.ac.cn

Environmental Engineering E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

中图分类号 X703 文献标识码

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. WANG Hongxi, LIAO Bing, LU Tao, et al. Nitrate removal from groundwater by zero-valent iron-biochar composites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3317-3328.

零价铁-生物炭复合材料对地下水中硝酸盐的 去除

汪虹西^{1,2}, 廖兵^{1,2,*}, 卢涛^{1,2}, 王俊钊^{1,2}, 魏树民³, 刘国^{1,2}

1. 成都理工大学,国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室,成都 610059 2. 成都理工大学生态环境学院,成都 610059

3. 西南交通大学地球科学与环境工程学院,成都 611756

第一作者:汪虹西(1995—),男,硕士研究生。研究方向:光催化和废水处理与资源化。E-mail: 1806855728@qq.com *通信作者:廖兵(1989—),男,博士,讲师。研究方向:水土污染协同控制与联合修复。E-mail: liaobing17@cdut.edu.cn

摘 要 为了解决我国日益严重的地下水中硝酸盐污染问题,采用液相还原法制备了零价铁-生物炭复合材料 (ZVI-BC)。研究了不同制备条件对 ZVI-BC 合成的影响,并通过 X 射线衍射 (XRD)、电子扫描显微镜 (SEM)、透 射电镜 (TEM)和 X 射线光电子能谱 (XPS)对优选制备条件下所合成的复合材料进行了表征分析。在严格控制厌 氧环境的基础上,考察了初始 pH、初始硝酸盐浓度、复合材料投加量和反应温度对复合材料去除水中硝酸盐 效率的影响,并从动力学、氮平衡等方面初步探讨了零价铁-生物炭复合材料还原硝酸盐的途径。结果表明: 复合材料的优选制备条件为聚乙烯吡络烷酮 K30(PVP) 作溶剂、ZVI:BC=1:0.1,通过对在优选制备条件下得到的 零价铁-生物炭复合材料的 SEM 表征,发现成链状连接的零价铁颗粒负载在层状分布的生物炭表面,其对硝酸 盐具有良好的去除效果;初始硝酸盐浓度越大、则反应初期硝酸盐去除速率越慢,硝酸盐的去除率越低;硝酸 盐去除率随复合材料投加量的增加而有所升高;反应体系中的 pH 对复合材料降解硝酸盐的影响不大;反应体 系的温度越高,硝酸盐去除速率越快;硝酸盐去除过程不能单纯的使用反应级数来表示,硝酸盐反应的最终产 物主要为氨氮。生物炭负载零价铁有效的减少了零价铁的团聚,进一步促进了硝酸盐的去除,在地下水硝酸盐 的去除中具有良好的应用前景。

关键词 零价铁; 生物炭; 硝酸盐; 地下水

中国作为一个水资源匮乏的国家,人均水资源占有量仅为世界人均水资源占有量的25%。其中,地下水作为第2大淡水资源,已成为我国多数城市的供水水源。但由于人类在农业生产过程中对氮肥的过度使用以及工业中含氮废水的不达标排放等原因^[1-2],地下水中的硝酸盐污染不断加剧,呈现出污染范围不断扩大、程度不断加深的趋势^[3]。HAN等^[4]对中国的52个地下水系统数据进行汇总,发现部分含水层中(36个浅层含水层中的25个,37个深层或岩溶含水层中的10个)的地下水硝酸盐污染水平已远远超过了美国环境保护署公布的最大污染量(10 mg·L⁻¹ NO₃-N)。同时在不同的接触浓度和接触时间条件下,水中硝态氮对人体有着不同程度的危害,轻微时会使血红

收稿日期: 2019-12-06; 录用日期: 2020-03-19

基金项目:四川省重点研发项目 (2018SZ0311);四川省重点研发项目 (2019YFS0055);成都理工大学教师发展科研启动基金 (10912-KYQD-06836)

蛋白失去输氧能力,从而使人体产生缺氧症状,严重时导致消化道系统发生癌变,并且也会造成 类似水体富营养化的环境问题,从而产生严重的经济损失^[5-6]。因此,地下水中的硝酸盐污染的治 理将是一个亟待解决的问题。

长期以来,人们对地下水硝酸盐的去除做了大量的研究工作,总结出了许多可行的防治措施,这些方法主要包括生物修复技术、物理化学修复技术(离子交换、反渗透RO、电渗析法)和化学修复技术^[7-11]。其中,物理化学处理技术只是将污染物转移或浓缩,并没有将污染物除去,因此,在地下水水质修复的应用中受到限制。近年来,零价铁在有毒重金属、有机氯化物的去除过程中展现出优良的性能,因而被广泛应用,并得到大量推广^[12-13]。但是随着零价铁去除地下水硝酸盐研究的不断深入,发现其在实际的运用中仍存在许多问题,主要包括:纳米零价铁粒径较小且带有一定的磁性,极易在水体中发生团聚,失去了原有的迁移性;在利用纳米零价铁去除硝酸盐时,纳米零价铁在还原的过程中会在其表面形成氢氧化铁副产物,从而抑制反应的进行^[14]。因此,对零价铁进行改性,以获得更稳定的性能尤为重要。针对以上问题,国内外学者已经提出了许多关于纳米零价铁的改性方法,活性炭负载零价铁的复合材料表现出优良的硝酸盐去除性能。此外,修宗明等^[15]还发现活性炭与铁粉在溶液中可形成铁炭原电池(铁为阴极,炭为阳极),其产生的电场可以促进硝酸根的还原,从而大大促进硝酸盐的去除。

本研究以玉米秸秆作为生物炭的原料,采用液相还原法研究了不同制备条件(溶剂体系、生物炭与零价铁的质量比例)对零价铁-生物炭复合材料(ZVI-BC)的影响,以优选制备条件;通过严格控制厌氧环境和模拟地下水环境,对在优选制备条件下制备的复合材料去除地下水中硝酸盐的效果进行了评估,同时考察了不同实验条件对硝酸盐去除效果的影响;从动力学、氮平衡等方面探讨了零价铁-生物炭复合材料还原硝酸盐的可能途径;将生物炭的吸附性能与零价铁的还原性能结合,为零价铁-生物炭复合材料在地下水硝酸盐的治理中提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

七水硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)、硼氢化钠 (NaBH₄)、聚乙烯吡络烷酮 K30(PVP)、无水乙醇、氨基 磺酸、磺胺、N-1-萘乙二胺盐酸盐、亚硝酸钠 (NaNO₂)、片状氢氧化钠 (NaOH)、过硫酸钾 (K₂S₂O₈)、酒石酸钾钠、碘化汞 (HgI₂),购自成都市科龙化工试剂厂;碘化钾 (KI)、硝酸钾 (KNO₃), 购自天津市光复精细化工研究所;盐酸,购自西陇科学股份有限公司。以上药剂均为分析纯级, 使用前没有经过进一步的处理。实验用水均为自制去离子水。

1.2 主要仪器

水浴恒温振荡器 (THZ-82,常州荣华仪器制造有限公司);手提式压力蒸汽灭菌器 (DSX-280B, 上海市中安医疗器械厂);箱式电阻炉 (SX2-10-13,沈阳市节能电炉厂);双光束紫外可见分光光度 计 (TV-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);可见分光光度计 (N-1100D,上海美谱仪器有限 公司)。

1.3 零价铁-生物炭复合材料的制备

复合材料的合成分为2个步骤: 生物炭的制备以及零价铁与生物炭的复合。生物炭的制备: 将玉米秸秆放入温度为400℃的马弗炉中煅烧4h, 经冷却、研磨和过筛(100目)获得实验所需生 物炭。复合材料的制备: 首先,称取5.0gFeSO₄·7H₂O溶于不同溶剂体系(去离子水体系、无水乙 醇与去离子水体积比为3:7的醇水体系和PVP分散剂体系); 然后,将溶液转移至三口烧瓶中,在 氮气通入的情况下,使用电动搅拌器以500 r·min⁻¹的转速搅拌,在搅拌的过程中,加入不同质量 的生物炭(0、0.1、0.3、0.5、0.7和1.0g); 接下来,称取1.8915g NaBH₄,溶于50 mL容量瓶中, 并使用蠕动泵以6mg·L⁻¹的速度加入上述混合溶液中,加药结束后,继续反应20min;最后,将混 合溶液倒入离心管中,离心所得的固体依次用脱氧后的去离子水和无水乙醇清洗3次后,置于真 空干燥箱中以60℃的温度烘干5h。

1.4 表征方法

采用荷兰 Empyrean XRD-2 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分别对不同零价铁与生物炭质量比的复合材料的晶型进行表征;利用德国 sigma300 型扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料的表面形貌进行观察;利用日本 FEI Tecnai-G20 型透射电子显微镜 (TEM) 观察复合材料的内部形貌;使用美国 Thermo escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对复合材料的元素组成及其价态进行分析。

1.5 复合材料降解性能测试

1) 硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮及总氮的测定。硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮及总氮的测定分别依据 HJ/T 346-2007、GB 7493-1987、HJ 535-2009及HJ 636-2012。通过设定不同浓度梯度的硝酸盐、亚硝 酸盐、氨氮及总氮,使用紫外分光光度计分别测定 220(275)、540、420及 220(275) nm 处的吸光 度,以获得硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮及总氮标准曲线,硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮及总氮浓度分别 为 0~1 mg·L⁻¹、0~10 mg、0~100 μg 和 0~100 μg,在此范围内各物质的浓度与吸光度呈良好的线性关 系,可决系数 *R*²分别为 0.999 7、0.999 8、0.999 4、0.999 2。可依据各物质的吸光度值,通过线性 回归方程计算,得出样品中硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮及总氮浓度。

2) 硝酸盐初始浓度对降解性能的影响。配置一系列 100 mL 初始浓度为 20、40、60、80、100 mg·L⁻¹ 的硝酸盐溶液,分别加入 0.15 g 制得的零价铁-生物炭复合材料,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶 液调节 pH 至 6.0,置于振荡速度为 220 r·min⁻¹、反应温度为 25 ℃ 的恒温振荡器内,振荡 3 h,磁吸 分离,取上清液经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后,测定其吸光度,再进一步计算硝酸盐的浓度。

3) 溶液 pH 对降解性能的影响。配置一系列 100 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的硝酸盐溶液,分别加入 0.15 g 制得的零价铁-生物炭复合材料,配制不同 pH 的缓冲溶液,调节 pH 至 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0,置于振荡速度为 220 r·min⁻¹、反应温度为 25 ℃ 的恒温振荡器内振荡 3 h,磁吸分离,取上清 液经 0.45 µm 微孔滤膜过滤后测定其吸光度,计算硝酸盐的浓度。

4) 复合材料投加量对降解性能的影响。配置一系列 100 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的硝酸盐溶液, 分别加入 0.05、0.1、0.15、0.3 和 0.4 g 零价铁-生物炭复合材料,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液 调节 pH 至 6.0,置于振荡速度为 220 r·min⁻¹、反应温度为 25 ℃ 的恒温振荡器内,振荡 3 h,磁吸分 离,取上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,测定其吸光度,计算硝酸盐的浓度。

5) 反应体系温度对降解性能的影响。配置一系列 100 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的硝酸盐溶液,分 别加入 0.15 g制得的零价铁-生物炭复合材料,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 至 6.0,置 于振荡速度为 220 r·min⁻¹、反应温度分别为 10、15、20 及 25 ℃ 的恒温振荡器内,振荡 3 h,磁吸分 离,取上清液经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后,测定其吸光度,计算硝酸盐的浓度。

2 结果与讨论

2.1 制备条件优选

1)溶剂体系的影响。图1为在不同溶剂体系中制备的零价铁-生物炭复合材料对水中硝酸盐去除效果的影响。由图1可见,在不同溶剂体系中,复合材料在前10min对硝酸盐的去除率差别不大,但10min后呈现出明显的差别,且去除率由大到小排列依次是PVP分散剂体系、醇水体系以及去离子水体系。这是由于零价铁作为磁性材料,在溶液中进行反应时容易受到磁力影响,从而团聚成较大的颗粒,导致材料的比表面积变小和迁移性能下降,进而对硝酸盐的去除能力有所降低^[16]。在醇-水体系中,乙醇会吸附在固-液界面上,形成一层阻碍颗粒团聚的溶剂化膜,增加了颗

粒的稳定性^[17]。而 PVP 作为高分子表面活性剂,其可在颗粒表面形成吸附层,降低固-液间的表面张力,使颗粒表面易于湿润,从而增加固体颗粒带电量,提高颗粒间的反作用力,防止颗粒间的团聚,进一步提高复合材料的降解效果。故本实验在制备复合材料时,使用

PVP 分散剂体系作为材料制备的溶剂体系。 2) 生物炭与零价铁质量比的影响。为了考 察了不同生物炭与零价铁质量比例对所制备复 合材料去除硝酸盐性能的影响,共设置了6个 不同的比例(ZVI:BC=1:0.0、1:0.1、1:0.3、1:0.5、 1:0.7、1:1.0)。由图 2 可知,当 ZVI:BC=1:0.1 和1:0.3时,复合材料对硝酸盐的去除率分别 为 99.70% 和 99.66%,均大于 ZVI:BC=1:0 时对 应的去除率(98.49%),这说明生物炭的加入在 一定程度上避免了零价铁的团聚,从而保证了 复合材料的反应活性。此外,在ZVI:BC=1:0.1、 1:0.3 的条件下,其对硝酸盐的去除速率和去 除量十分接近,这与WU等^[18]的研究结果是-致的。这表明当生物炭与零价铁的质量比小于 0.3 时,复合材料所提供的活性点位已经能够 满足对硝酸盐的还原反应。值得注意的是,当 生物炭与零价铁的质量比大于 0.3 时,复合材 料对硝酸盐的去除率呈下降趋势。这表明复合 材料对硝酸盐的去除主要依靠零价铁的还原 性,而生物炭的吸附作用较弱;同时活性炭在 复合材料占有较大比例时,复合材料的比表面



硝酸盐性能的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of biochar and zero-valent iron on the performance of nitrate removal by prepared composites

积会变小,硝酸盐还原的活性位点变少,复合材料降解硝酸盐的能力会有所下降^[19]。因此,在进 一步的研究和实际工程应用中,选择合适的负载质量比具有十分重要的意义。由于去除率在生物 炭与零价铁的质量比为 0.1 或 0.2 时最高,考虑到实验耗材的问题,本研究在制备复合材料时选择 纳米零价铁与生物炭的质量比为 1:0.1。

为了更好地了解复合材料的晶型,对不同 零价铁与生物炭质量比的复合材料进行了 XRD表征,结果如图3所示。在15°~30°出现 了宽而缓的弥散衍射峰,这与郑庆福等^[20]的研 究结果相符合。这说明有机结晶化合物经过炭 化后,变为更细,且具有石墨化结构的微晶 炭,同时炭化过程会因失水或裂解会析出大量 的盐分。在20=44.8°处出现了零价铁的特征衍 射峰,可以观察到随着零价铁与生物炭质量比 的上升,特征衍射峰峰面积变大。同时可以观







察到 20=35.7°处出现了衍射峰,这是由于在制备过程中,有少量的材料被氧化成了 Fe₂O₃。

2.2 优选制备条件下制备的复合材料表征

1) 扫描电子显微镜 (SEM) 表征。为了更好 地对复合材料的表面形貌进行分析,对复合材 料进行了 SEM 表征。由图 4 可见,零价铁呈 现颗粒状,生物炭则以片状的形态堆叠。零价 铁分布在生物炭的表面以及生物炭之间的空隙 中,生物炭的存在使得零价铁彼此分散,只有 少量零价铁发生了团聚。

2) 透射电镜 (TEM) 表征。为了观察生物炭 与零价铁的结合情况,对复合材料进行了 TEM 测试。由图 5 可见,部分零价铁颗粒分散在片 状活性炭表面,另一部分零价铁成链状接连在 一起,同时可以注意到成链状的零价铁颗粒表 面附有一层灰色的薄膜,这是由于在材料制备 与测试过程中,零价铁与空气发生了氧化作 用,从而被氧化成了 Fe₂O₃。

3) X 射线光电子能谱 (XPS) 表征分析。为 了分析零价铁-生物炭复合材料的元素组成及 其价态,对复合材料进行了 XPS 分析。XPS 表 征结果表明,材料不仅有铁元素和碳元素 (图 6(a)),还包含了氧元素和氮元素。氮元素的出 现与李同燕等^[21]的研究结果一致,在使用未处 理的农业废弃物制备生物炭时,会释放含氮化 合物。由 Fe2p 的 XPS(图 6(b))表征结果可见,







图 5 复合材料的 TEM 图 (小图为局部放大图) Fig. 5 TEM images of composites (the small picture is a partial enlargement)

Fe 以不同价态存在, 2个主峰分别处于 711.48 eV 和 725.18 eV, 其代表了 FeO 和 Fe₂O₃ 2 种化合物。 2 种铁氧化物的出现说明材料不可避免的暴露在了含氧环境中,从而被氧化形成了氧化膜。





Fig. 6 XPS spectra of zero-valent iron-biochar composites

2.3 不同因素对零价铁-生物炭复合材料 (ZVI:BC=1:0.1) 去除硝酸盐的影响

1) 硝酸盐初始浓度的影响。图 7 展示了不同硝酸盐初始浓度对硝酸盐去除率的影响。由图 7 可以看出,当初始硝酸盐浓度分别为 20、40、60、80 和 100 mg·L⁻¹时,复合材料在前 5 min 对硝酸盐的去除速率几乎相同,但在 5 min 后,初始硝酸盐浓度大于 60 mg·L⁻¹的组别中的硝酸盐去除速率明显下降。这是由于复合材料对硝酸盐的去除主要依靠零价铁与硝酸盐发生的还原作用。在零价铁-生物炭复合材料投加量一定时,复合材料具有的反应活性位点对低浓度条件下的NO₃更加充足,但在高浓度条件下,NO₃无法立即与有限的复合材料相接触,被吸附的NO₃需要被还原后,才能进一步被复合材料吸附,因此,在 5 min后表现出初始浓度越高,反应速率越低的现象。值得注意的是,随着初始硝酸盐浓度的增加,硝酸盐去除速率有明显下降,这是因为在NO₃被还原的过程中,会产生氢氧化铁和氧化铁等副产物,其可包裹在复合材料表面,并且初始NO₃浓度越高,这类物质生成的越多,影响了反应的进行^[22]。

2)反应体系初始 pH 的影响。为探究 pH对降解效果的影响,调节初始 pH 为 3~11,考察 pH 对 所制备的复合材料的降解性能。由图 8可见,当 pH=3、5 和 7 时,复合材料在前 10 min对硝酸盐的 去除速率基本一致,达到了 48%~49%;但在 pH=9 和 11 时,复合材料对硝酸盐的去除率只有 39% 和 32%。在 10 min之后,不同初始 pH 体系中复合材料对硝酸盐的去除效果发生了明显的变 化,pH 越大,硝酸盐去除率越低,且达到反应平衡的时间越长。这与之前对纳米铁的研究结果相 似,零价铁对硝酸盐的还原属于酸驱动反应。在酸性条件下,溶液中氢离子较多,能与零价铁表 面形成的氧化物和氢氧化物反应,使得零价铁能一直与硝酸盐接触反应^[23]。碱性条件下,零价铁 与硝酸盐的反应会生成 OH,从而使得反应体系的 pH 迅速升高,反应过程中还会产生二价和三价 的铁离子,其可与 OH 结合生成氢氧化物,且包裹在零价铁颗粒表面,阻碍了零价铁与硝酸盐的 接触反应,因此,在 10 min 后,对硝酸盐的去除速率下降。虽然 pH 的变化对复合材料去除水中硝 酸盐会产生一定的影响,但在 180 min 后,硝酸盐基本可去除完全,所以将所制备的材料运用到不 同环境的地下水时,可忽略 pH 对其的影响。









3)复合材料投加量的影响。图9探讨了零价铁-生物炭复合材料在去除水中硝酸盐的适宜投加量。由图9可知,当零价铁-生物炭复合材料投加量为0.5、1和1.5g·L⁻¹时,均不能完全去除水中 硝酸盐,而当复合材料投加量为3.0g·L⁻¹和4.0g·L⁻¹时,对硝酸盐的去除率基本一致,分别达到 了97.71%和99.79%,同时两者的去除速率也大致相同。这说明零价铁-生物炭复合材料投加量为 3.0 g·L⁻¹时,复合材料能反应的硝酸盐的量已接近饱和。RODRIGUEZ-MAROTO等^[24]的研究表明,复合材料表面的零价铁提供了反应的活性位点,随着反应的进行,材料表面的零价铁会被氧化生成成氧化物或氢氧化物,从而阻碍反应的继续进行,因此,增加材料的投加量可以弥补被氧化物或氢氧化物覆盖的反应活性位点,进而增加了对硝酸盐的去除率。同时,随着复合材料投加量的增加,在同一反应时间内,相应的活性反应位点的数量也相对增加,因此,出现了在反应初期投加的零价铁-生物炭复合材料越多,硝酸盐去除速率越高的现象。

4)反应体系温度的影响。图 10为反应体系中温度对硝酸盐去除率的影响结果。由图 10 可见,前 10 min内反应速率基本一致,但在 10 min 过后,反应速率出现了变化,当反应体系温度越高时,硝酸盐的去除速率越高。在反应时间为 180 min、温度为 25 ℃ 的反应体系中,硝酸盐已基本去除,反应已接近平衡,但在温度为 20、15 和 10 ℃ 的反应体系中,硝酸盐的去除率仅有 88.05%、80.01%及 75.65%。这是因为随温度的升高,反应速率也会增加。根据范特贺夫定律,在一定范围内,温度每升高 10 ℃,生化反应的速率会增加 2~3 倍,但在本实验中、只有 25 ℃ 和 10 ℃ 的反应 速率接近 2 倍。这是由于零价铁-生物炭复合材料对水中硝酸盐的去除过程中,不仅有化学还原作用,还存在生物炭对硝酸盐的吸附作用,并且吸附效果是随着温度的上升而下降的。考虑到实际工程中地下水的温度一般情况下在 15 ℃ 以上,因此,使用所制备的复合材料去除地下水中的硝酸盐是有效可行的。



图 9 复合材料投加量对硝酸盐去除率的影响 Fig. 9 Effect of dosage on nitrate removal rate

2.4 零价铁-生物炭复合材料 (ZVI:BC=1:0.1) 还原硝酸盐的路径分析

1) 动力学分析。为了更好地了解硝酸盐的 去除行为,采用准一级动力学方程、准二级动 力学方程对不同初始硝酸盐浓度条件下的降解 数据进行拟合,所得动力学参数见表1。图 11(a) 和图 11(b)分别是准一级反应动力学模 型、准二级反应动力学模型的拟合结果。由图 11(a)、图 11(b) 和表1 可以看出,准一级和准 二级反应动力学模型只有在硝酸盐浓度低,即 复合材料(ZVI:BC=1:0.1)占比较大时拟合度更



图 10 反应体系温度对硝酸盐去除率的影响 Fig. 10 Effect of temperature of the reaction system on nitrate removal rate



Table 1 Fitting parameters of various reaction kinetic models

硝酸盐初始 - 浓度/(mg·L ⁻¹)	准一级动力学方程		准二级动力学方程	
	$k_1/$ (mg·(L·min) ⁻¹)	R^2	$\frac{k_2}{(\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1})}$	R^2
20	0.061 57	0.993	0.006 53	0.991
40	0.049 57	0.989	0.002 79	0.992
60	0.010 47	0.800	0.000 61	0.985
80	0.014 78	0.910	0.000 66	0.983
100	0.016 28	0.866	0.000 57	0.974

好,说明零价铁-生物炭复合材料去除水中硝酸盐只有在复合材料与污染物质量比较大时才能符合 准一级反应。当用二级反应来模拟还原反应时,反应速率明显下降,因此,不能单纯使用反应级 数来描述该反应过程。





2) 氮平衡分析。为了探讨复合材料 (ZVI:BC=1:0.1) 在去除硝酸盐过程中三氮的变化规律,基 于影响因素探讨结果以及实际的地下水硝酸盐污染环境,设置了模拟污染液硝酸盐浓度为60mg·L⁻¹、 反应温度为 25 ℃、复合材料投加量为 1.5 g·L⁻¹、反应体系初始 pH=6、振荡速度为 220 r·min⁻¹,将 复合材料投入污染液后,在一定时间间隔取样测定总氮、硝酸盐、亚硝酸盐以及氨氮的浓度,实 验结果如图 12 所示。由图 12 可见,在零价铁-生物炭复合材料对硝酸盐的去除过程中,能检测到 的亚硝酸盐含量很少,最高仅为0.8 mg·L⁻¹,并且在60 min时已经检测不到其存在。这可能是由于 亚硝酸盐只是硝酸盐被还原为氨氮的中间产物,不会在还原过程中稳定存在,故在此不对亚硝酸 盐进行讨论。在利用零价铁-生物炭复合材料去除水中硝酸盐的过程中,可以发现硝酸盐的去除速 率大于氨氮的生成速率,这是由于2种物质的反应存在一定的先后顺序,硝酸盐首先被吸附在复 合材料的表面,在表面被零价铁还原后产生氨氮,且材料对硝酸盐的吸附速率是快于与硝酸盐反 应的速率。总氮的含量在前 30 min 出现了先下降再上升的情况,这也说明了零价铁-生物炭复合材 料对硝酸盐的去除为先吸附而后降解的过程。在反应结束后,70%以上被去除的硝酸盐被纳米零 价铁还原为了氨氮,说明氨氮是纳米零价铁还原硝酸盐的主要产物,这一结果与前人的研究结 果[25-26]相符。值得注意的是,在实验结束后,总氮含量下降了约13%,由于实验条件的限制,本 实验未在反应过程中进行气体的收集。在现有研究中,对此现象有着不同的解释: HWANG 等^[27] 在使用纳米铁去除硝酸盐的过程中发现,随着反应体系 pH 的升高, 铵根离子伴随着机械搅拌会以 氨气形式排出溶液; CHOE 等^[28]的研究发现,纳米铁还原硝酸盐的最终产物为 N₂,没有氨氮的 生成。

3)反应前后复合材料(ZVI:BC=1:0.1)XRD 表征分析。为了探讨反应前后零价铁-生物炭复合材料的变化情况,对反应前后的复合材料(ZVI:BC=1:0.1)分别进行了表征。由图 13 可见,在 20=15°~30°处出现了宽而缓的弥散衍射峰,这是具有石墨化结构微晶炭的衍射峰,20=44.8°为零价铁的弥散衍射峰。其中,20=15°~30°处的衍射峰在反应前后未发生明显变化,说明生物炭未直接参与反应,而 20=44.8°处的衍射峰在反应过后消失,说明反应过程消耗了零价铁。结合图谱可知,新出现的衍射峰 20=30.4°、35.7°、43.4°、53.8°和 62.9°,其分别对应了氧化铁的(012)、(110)、(113)、





图 13 反应前后复合材料 (ZVI:BC=1:0.1)XRD 图谱 Fig. 13 XRD patterns of the composites (ZVI:BC=1:0.1) before and after the reaction

(116)、(214) 衍射峰,所以复合材料中的零价铁主要被氧化成了 Fe₂O₃^[29]。

在实验中严格控制了无氧环境, RYU 等^[30]的研究表明, 在无氧和厌氧环境下, Fe⁰ 先被氧化成 Fe²⁺, 因为 pH 的上升会形成 Fe(OH)₂, 接着被氧化成 Fe₂O₃, 基于上述对反应途径的分析, 零价 铁-生物炭复合材料去除水中硝酸盐的过程如式 (1)~式 (3) 所示。

$$Fe^{0} + NO_{3}^{-} + 2H^{+} = Fe^{2+} + H_{2}O + NO_{2}^{-}$$
(1)

$$3Fe^{0} + NO_{2}^{-} + 8H^{+} = 3Fe^{2+} + NH_{4}^{+} + 2H_{2}O$$
(2)

$$5Fe^{0} + 2NO_{3}^{-} + 6H_{2}O = 5Fe^{2+} + N_{2} \uparrow + 12H^{-}$$
(3)

3 结论

1) 在零价铁-生物炭复合材料的制备过程中,以硝酸盐的去除率考察材料的性能,当选择 PVP 分散剂作溶剂和 ZVI:BC=1:01 时,复合材料对硝酸盐的去除效果最佳。

2) XRD 分析表明,随着零价铁与生物炭质量比的增加,零价铁的特征衍射峰峰面积越大。 SEM 和 TEM 表征均显示颗粒状的零价铁零散地负载在片状的生物炭表面,只有少量的零价铁发生 了团聚。同时零价铁的表面存在一层灰色氧化膜,经 XPS 表征分析表明,该层灰色氧化膜为 FeO 和 Fe₂O₃。

3) 通过 ZVI-BC 复合材料对水中硝酸盐的去除研究发现,初始浓度越大,反应初期硝酸盐去除 速率越慢;复合材料投加量为3g·L⁻¹时,有着最佳的硝酸盐去除效果;反应体系的 pH 对复合材料 去除硝酸盐影响不大;反应体系的温度为 25 ℃,反应时间为 180 min,复合材料对硝酸盐的去除能 达到平衡。

4)零价铁-生物炭复合材料与硝酸盐反应的最终产物以氨氮为主。反应终止时,总氮含量减少 了约13%,可能是硝酸盐在反应过程中转化成了氮气或氨气,对此还需后续研究来做进一步分 析。反应前后复合材料 XRD 分析表明,复合材料中的零价铁在反应后主要被氧化成了 Fe₂O₃。

参考文献

[1] WAN R ZHENG X, CHEN Y G, et al. Using cassava distiller's dried grains as carbon and microbe sources to enhance denitrification of nitrate-contaminated groundwater[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(6): 2839-2847.

[2] ZHANG Y M, WANG X C, CHENG Z, et al. Effect of fermentation liquid from food waste as a carbon source for enhancing

denitrification in wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2016, 144: 689-696.

- [3] 浮海梅,金云霄.浅谈地下水硝酸盐污染[J].地下水,2009,31(3):85-87.
- [4] HAN D M, CURRELL M J, CAO G L. Deep challenges for China's war on water pollution[J]. Environmental Pollution, 218: 1222-1233.
- [5] LIU Y, ZHANG B G, TIAN C X, et al. Optimization of enhanced bioelectrical reactor with electricity from microbial fuel cells for groundwater nitrate removal[J]. Environmental Technology, 2015, 37(8): 1008-1017.
- [6] MAILA Y A, EL-NAHAL I, AL-AGHA M R. Seasonal variations and mechanisms of groundwater nitrate pollution in the Gaza Strip[J]. Environmental Geology, 2004, 47(1): 84-90.
- [7] 吴耀国. 地下水环境中反硝化作用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(3): 27-31.
- [8] MAZUR L P, CECHINEL M A P, VILAR V J P, et al. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 215-253.
- [9] EPSZTEIN R, NIR O, LAHAV O, et al. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 372-378.
- [10] BELKADA F D, KITOUS O, DROUICHE N, et al. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 204: 108-115.
- [11] CHEN Y X, ZHANG Y, CHEN G H. Appropriate conditions or maximizing catalytic reduction efficiency of nitrate into nitrogen gas in groundwater[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2489-2495.
- [12] GUO X J, YANG Z, DONG H Y, et al. Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water[J]. Water Research, 2016, 88: 671-680.
- [13] BELGHIT H, COLAS C, MOUVET C, et al. Liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry for identifying aqueous chlordecone hydrate dechlorinated transformation products formed by reaction with zero-valent iron[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 95(2): 93-105.
- [14] 张唯, 沈峥, 王晨璐, 等. 纳米零价铁的改性及其在废水处理中的应用综述[J]. 净水技术, 2016, 35(4): 23-30.
- [15] 修宗明,全化民,康海彦,等.铁屑去除酸法地浸采铀地下水中硝酸盐的试验研究[J].环境工程学报,2007,3(1):37-40.
- [16] 李利, 王祥润. 纳米铁作为纳米材料对污染修复效能评述[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(8): 99-101.

[17] 宋锡瑾, 宣锋, 王杰. 纳米氢氧化镁的制备[J]. 应用基础与工程科学学报, 2006, 14(4): 523-527.

- [18] WU L M, LIAO L B, LV G C, et al. Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254-255: 277-283.
- [19] LIU G, ZHOU Y Q, LIU Z Y, et al. Efficient nitrate removal using micro-electrolysis with zero valent iron/activated carbon nanocomposite[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(12): 2942-2949.
- [20] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的XRD光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3355-3359.
- [21] 李同燕, 李文奇, 胡伟武, 等. 玉米秆碳源去除地下水硝酸盐[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4245-4251.
- [22] 李海莹, 王薇, 金朝晖, 等. 纳米铁的制备及其对污染地下水的脱硝研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2006, 39(1): 8-13.
- [23] CHEN S S, HSU H D, LI C W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6(6): 639-647.
- [24] RODRIGUEZ-MAROTO J M, GARCIA-HERRUZO F, GARCIA-RUBIO A, et al. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2009, 74(6): 804-809.
- [25] 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 Pb²⁺ and NO₃⁻[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.
- [26] SONG Y J, SONG S F. Preparation, characterization, and kinetics of nanoscale iron in nitrate nitrogen removal from polluted water[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2015, 97(3/4): 379-387.
- [27] HWANG Y H, KIM D G, SHIN H S. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(1/2): 144-150.
- [28] CHOE S, CHANG V Y, HWANG K Y, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1307-1311.
- [29] PETCHAROEN K, SIRIVAT A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method[J]. Materials Science and Engineering B, 2012, 177(5): 421-427.
- [30] RYU A, JEONG S W, 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.
 (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

WANG Hongxi^{1,2}, LIAO Bing^{1,2,*}, LU Tao^{1,2}, WANG Junzhao^{1,2}, WEI Shumin³, LIU Guo^{1,2}

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. Institute of Ecological Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

*Corresponding author, E-mail: liaobing17@cdut.edu.cn

Abstract In order to solve the problem of increasingly serious nitrate pollution in groundwater of China, zerovalent iron-biochar composites (ZVI-BC) were prepared by liquid phase reduction. The effects of different preparation conditions on the synthesis of ZVI-BC were studied, and the composites synthesized under the optimal preparation conditions were characterized by X-ray diffraction (XRD), electron scanning microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Under the strictly anaerobic environment condition, the effects of initial pH, initial nitrate concentration, composite dosage and reaction temperature on the removal efficiency of nitrate in water were investigated. The ways of reducing nitrate by zero-valent iron-biochar composites were preliminarily discussed from the aspects of kinetics and nitrogen balance. The results show that the preferred preparation conditions of the composites were following: polyvinylpyrrolidone K30 (PVP) as solvent and ZVI:BC=1:0.1. The SEM images of the composites obtained under the optimized preparation condition showed that the zero-valent iron particles with chain-like connection were loaded on the surface of biochar with lamellar distribution structure, having a good removal performance for nitrate. The higher the initial concentration, the slower the nitrate removal rate at the initial stage of the reaction, the lower the nitrate removal rate. The removal rate of nitrate increased with the increase of composites dosage. The pH of the reaction system had slight effect on nitrate removal by the composites, and the higher the temperature of the reaction system, the faster the nitrate removal rate. The nitrate removal process could not be simply expressed by the use of reaction series, and ammonia nitrogen was the main final product of nitrate reaction. Biochar loaded with zero-valent iron could effectively reduce the agglomeration of zero-valent iron and further promote the removal of nitrate, which has a good application prospect in the removal of nitrate from groundwater.

Keywords zero-valent iron; biochar; nitrate; groundwater