

# 无机阴离子对纳米铁铜去除硝酸盐的影响\*

林国庆<sup>1,2</sup>, 庞红璐<sup>1,2</sup>, 王 斐<sup>1,2</sup>, 盛 敏<sup>1,2</sup>

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 山东省海洋环境地质工程重点实验室, 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 材料应用于地下水污染修复是近年来的研究热点之一, 然而地下水含有许多共存阴离子, 对纳米材料去除硝酸盐的影响较大。本文通过化学还原制备了负载率为 5% 的纳米铁铜复合材料, 探究了纳米铁铜对硝酸盐的催化还原机制, 并分析了地下水中常见阴离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )对纳米铁铜去除硝酸盐的影响。结果表明, 纳米铁铜颗粒的平均粒径为 35 nm, 对硝酸盐的去除过程属于分步进行, 亚硝酸盐为中间产物; 纳米铁铜足量时, 硝酸盐被彻底还原, 产物只有氨氮; 纳米铁铜不足量时, 硝酸盐部分还原, 产物为氨氮和亚硝酸盐。纳米铁铜对硝酸盐的去除反应具有伪一级反应动力学特性。 $\text{Cl}^-$  对硝酸盐的催化还原过程影响不明显, 而  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  等离子明显抑制了硝酸盐的催化还原过程, 且抑制强度随着各离子的浓度增大而增强, 其中  $\text{PO}_4^{3-}$  的抑制作用最强, 当  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度为  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 纳米铁铜对硝酸盐的去除率仅有 10%。

**关键词:** 纳米铁铜; 硝酸盐; 无机阴离子; 地下水; 催化还原

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2018)12 II-119-08

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20180132

引用格式: 林国庆, 庞红璐, 王斐, 等. 无机阴离子对纳米铁铜去除硝酸盐的影响[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2018, 48(增 II): 119-126.

LIN Guo-Qing, PANG Hong-Lu, WANG Fei, et al. Effect of inorganic anions on nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles [J]. Periodical of Ocean University of China, 2018, 48(Sup. II): 119-126.

地下水硝酸盐污染已成为国际上普遍关注的、最严重的环境地质问题之一。自 1960 年代以来, 硝酸盐成为许多国家如美国、英国、德国等地表水和地下水中常见的污染物<sup>[1-2]</sup>。赵同科<sup>[3]</sup>等的调查表明, 我国北方环渤海七省(市)地下水中硝态氮平均含量达到  $11.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 约 34.1% 的地下水硝态氮超标, 蔬菜大棚种植区尤为严重<sup>[4]</sup>。硝酸盐在人体内可转化为亚硝酸盐, 导致人体出现高铁血红蛋白病或其它疾病<sup>[5-6]</sup>。因此, 世界卫生组织(WHO)和一些国家制定了相应的饮用水标准, 限制硝态氮的最大浓度(以 N 计)为  $10 \sim 11.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 我国的饮用水标准规定, 硝态氮的最大允许浓度(以 N 计)为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 农村小型集中式供水和分散式供水规定为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

不少学者研究发现<sup>[7-8]</sup>, 纳米铁铜材料因具有较大的比表面积和较高的催化还原反应活性, 对硝酸盐有较好的去除效果。Liou<sup>[9]</sup>等对比研究了纳米铁和不同负载率的纳米铁铜颗粒对硝酸盐的去除, 发现当纳米铁铜负载率为 5% 时, 对硝酸盐的去除效果最好。康海

彦<sup>[10]</sup>等用 Cu, Pd, Ni 三种金属负载的纳米铁(负载率均为 5%)去除硝酸盐, 发现纳米铁铜比纳米铁钯和纳米铁镍的反应活性要高的多。

但是, 纳米材料在修复地下水中硝酸盐的实际工程应用中, 受地下水中多种共存阴离子的影响(阳离子影响作用较小), 其影响机制仍不清楚<sup>[11]</sup>。关于共存阴离子对纳米材料还原污染物是抑制还是促进这一问题, 说法不一<sup>[12-13]</sup>。有部分学者认为, 这些无机阴离子可以加速铁的溶解, 并能够除去铁表面钝化的氧化铁层, 从而促进污染物的还原; 也有部分学者认为, 这些离子可以形成铁的沉淀物, 减少了铁表面的反应位点, 抑制了污染物的还原。比如唐次来<sup>[12]</sup>在分析共存离子对纳米铁去除硝酸盐的影响过程中, 认为除  $\text{PO}_4^{3-}$  抑制纳米铁对硝酸盐的去除外,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  以及  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  等离子都可不同程度的起到促进作用, 然而, Kang<sup>[14]</sup>在分析纳米铁镍对硝酸盐的还原过程中指出,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  等离子在不同程度上抑制了纳米铁镍对硝酸盐的还原。由此可见, 共存阴离子对纳米材料活性的影响, 是工程实际应

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(40902066)资助

Supported by the National Natural Science Foundation of China(40902066)

收稿日期: 2018-03-27; 修订日期: 2018-05-14

作者简介: 林国庆(1977-), 男, 博士, 副教授。E-mail: lingq@ouc.edu.cn

用中不容忽视的难点。目前,关于共存离子对纳米铁铜去除硝酸盐的影响机制仍不清楚,为了使纳米铁铜能更好的应用于实际工程中,非常有必要探究共存离子对其去除硝酸盐的影响。

本文采用液相还原法制备了纳米级铁铜金属材料,利用透射电子显微镜(TEM)对合成的纳米材料颗粒形态进行了表征,并考察了地下水常见的几种无机阴离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ )对纳米铁铜去除硝酸盐的影响机制,旨在为纳米铁铜原位修复地下水中的硝酸盐污染提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ),聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30),无水乙醇,六水合氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),氮气(99.999%), $\text{KNO}_3$ (优级纯), $\text{NaCl}$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaHCO}_3$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 1.2 实验方法

纳米铁铜(5%)的制备:配置  $0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  溶液 50 mL( $V_{\text{水}}/V_{\text{乙醇}}=4:1$ ),加入 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 PVP-K30,在氮气保护和机械搅拌的条件下,缓慢注入 50 mL  $\text{NaBH}_4$  ( $0.107 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液,反应 5 min,用  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜真空抽滤,制得颗粒纳米铁,溶于无氧水中,超声得到纳米铁悬浊液,在氮气保护和机械搅拌条件下缓慢注入  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$  溶液,反应 4 min,再次真空抽滤,并溶于无氧水中,超声制得纳米铁铜悬浊液。

纳米铁铜还原硝酸盐:分别将含有一定浓度阴离子的硝酸盐溶液,与纳米铁铜悬浊液混合后,立即封闭,放入恒温振荡器中,在温度为  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,转速为  $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下振荡,定时取样,测定 pH 值、硝态氮、氨氮和亚硝态氮含量。实验中所有样品的采集和分析均在室温下完成,每组实验均进行了平行实验。

### 1.3 分析方法

纳米铁铜颗粒的形态用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)表征,再通过粒径计算软件分析纳米颗粒的平均粒径;溶液 pH 用 PHS-3C 型精密 pH 计(雷磁)测定,硝态氮用紫外法在 220 和 275 nm 波长处同时测定,氨氮用纳氏试剂比色法在 420 nm 波长下测定;亚硝态氮用 N-(1-萘基)乙二胺比色法在 540 nm 波长下测定。

纳米铁铜对硝酸盐的去除率可按照公式(1)进行计算:

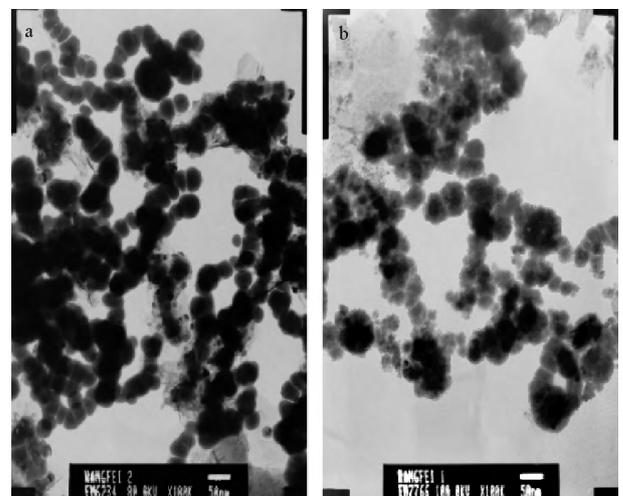
$$\eta = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: $\eta$  为硝酸盐的去除率,%; $\rho_0$  为溶液中硝酸盐的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\rho_t$  为反应 t min 后溶液中的硝酸盐质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米铁铜复合材料的表征

新鲜制备的纳米铁、纳米铁铜复合材料的透射电镜如图 1 所示。纳米颗粒粒径通过软件 Nano Measurer 1.2 对多幅 TEM 照片中纳米颗粒的粒径统计分析得到。纳米铁颗粒表面光滑,平均粒径约 45 nm,且颗粒间呈链状聚集(见图 1a),这是纳米零价铁颗粒具有磁性的缘故<sup>[15]</sup>;相比之下,纳米铁铜颗粒表面粗糙,出现很多小颗粒(见图 1b),这是纳米铜负载在纳米铁表面的缘故,其平均粒径约 35 nm,在纳米颗粒表面有一个约 3 nm 厚的灰色包覆层,这是由分散剂 PVP-K30 形成的有机膜层,该膜可在一定程度上增强纳米颗粒的稳定性<sup>[16]</sup>。



(a, 纳米铁  $\times 100\,000$  倍; b, 纳米铁铜  $\times 100\,000$  倍; a, nano-iron  $\times 100\,000$  times; b, nano-Fe/Cu  $\times 100\,000$  times.)

图 1 纳米铁和纳米铁铜复合材料的透射电镜图

Fig. 1 TEM of nano-iron and nano-Fe/Cu

### 2.2 纳米铁铜对不同浓度硝酸盐的去除

使用新鲜制备的纳米铁铜,分别与不同浓度的硝酸盐溶液( $40, 50, 60, 80, 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )进行反应。实验中纳米铁铜双金属复合材料,投加浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以铁的质量计,质量误差约 4%),初始溶液 pH 为 7.0,反应过程中未对溶液 pH 进行调节和控制<sup>[10]</sup>。

从图 2 可以看出,纳米铁铜对硝酸盐的去除率随着硝酸盐初始浓度的增加而逐渐减低。当硝酸盐初始浓度分别为  $40, 50, 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反应进行 30 min 后,硝酸盐的去除率即可达到 98% 以上,而初始浓度为 80 和  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反应 30 min 后去除率仅为 84%,

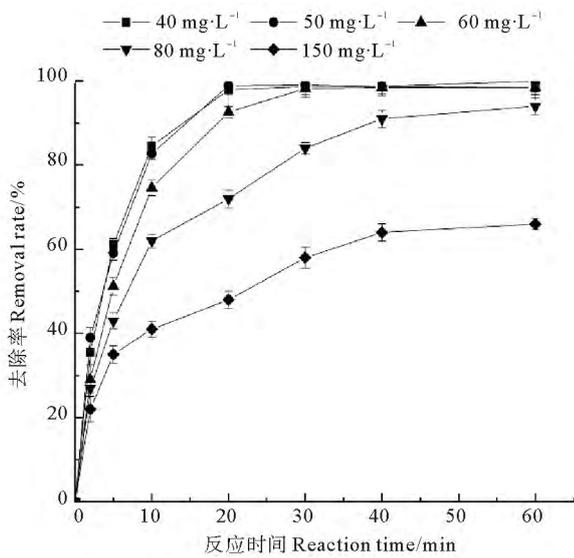


图 2 纳米铁铜对不同初始浓度硝酸盐的去除率曲线图

Fig. 2 Curves of nano-Fe/Cu on nitrate removal rate under different initial concentrations

58%,反应进行到60 min时,初始浓度为 80 mg · L<sup>-1</sup>的硝酸盐去除率可达到 94%,而 150 mg · L<sup>-1</sup>硝酸盐的去除率仅达到 66%,这是因为当纳米铁铜投加量一定时,随着硝酸盐浓度的增加,体系中存在的纳米铁铜量不足以将较高浓度的硝酸盐完全去除,导致去除率降低。

纳米铁铜与不同浓度硝酸盐反应过程中,硝态氮、亚硝态氮、氨氮和总氮(硝态氮、亚硝态氮的氨氮之和)的变化曲线如图 3 所示,C/C<sub>0</sub>为溶液中 t 时刻硝态氮、亚硝态氮、氨氮、总氮浓度与初始硝态氮浓度的比值。当初始硝态氮浓度为 40 mg · L<sup>-1</sup>时,产物主要为氨氮,亚硝态氮作为中间产物,最终全部被还原为氨氮;当硝态氮浓度为 50 和 60 mg · L<sup>-1</sup>时,产物主要为氨氮和亚硝态氮,仅有部分亚硝态氮转化为氨氮;当硝态氮浓度为 80 和 150 mg · L<sup>-1</sup>时,产物中亚硝态氮的含量高于氨氮的含量,且硝酸盐的含量也较高。当硝酸盐浓度较低时,总氮的含量均低于理论值,这是因为硝酸盐的还原有电子参与,使得反应后溶液 pH 为 10 左右,

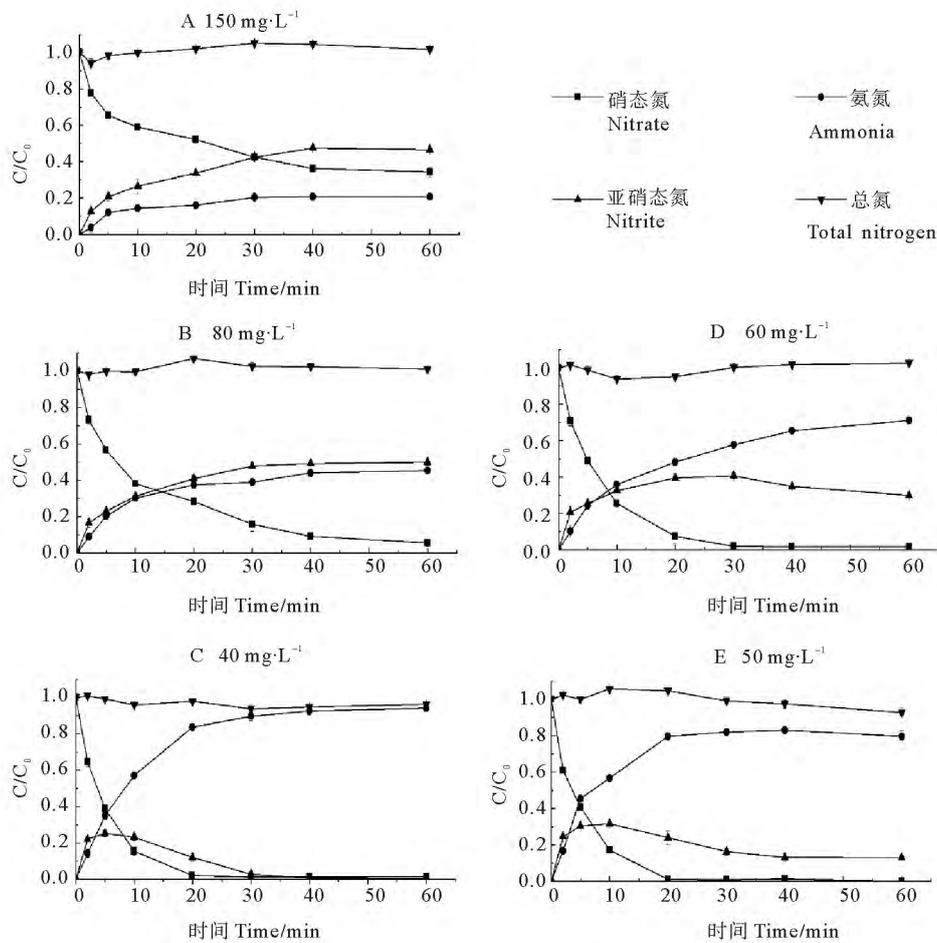


图 3 纳米铁铜足量与不足量时,硝态氮、亚硝态氮、氨氮和总氮的浓度变化曲线图

Fig. 3 Concentrations curves of nitrate, nitrite and ammonia, and total nitrogen when nano-Fe/Cu is sufficient or insufficient

碱性条件下有部分氨气或其它气体生成,以及铁腐蚀产物的吸附作用使得总氮含量略有降低<sup>[12]</sup>。由于反应中没有加入缓冲剂,体系 pH 值会逐渐增加到 9~10。康海彦等的研究表明,调节溶液初始 pH 值而未对反应体系酸度的变化进行控制,这种作用仅在反应初期有明显效果;随着反应的进行,初始 pH 不同带来的影响与纳米铁相比要小的多,所以实验过程中无需进行 pH 调节<sup>[10]</sup>。由图 3 可知,亚硝态氮是还原过程的中间产物,最终产物氨氮、亚硝态氮的量受硝酸盐初始浓度影响较大。当初始硝酸盐浓度较小,即纳米铁铜投加量充足情况下(见图 3C~E),硝酸盐的还原产物主要是氨氮;当初始硝酸盐浓度较大,即纳米铁铜投加量不足时(见图 3A、B),硝酸盐的还原产物中亚硝态氮的含量高于氨氮。总之,纳米铁铜足量时,硝酸盐被彻底还原,产物只有氨氮;纳米铁铜不足时,硝酸盐不能被全部还原,产物为氨氮和亚硝态氮。

### 2.3 无机阴离子对纳米铁铜去除硝酸盐的影响

图 4 所示为初始硝态氮浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,不同浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  对纳米铁铜去除硝酸盐的影响。初始状态,添加  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  纳米铁铜,硝酸盐的去除率可达到 100%。当分别投加不同浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  后,由图 4 可以看出,  $\text{PO}_4^{3-}$  对硝酸盐的抑制作用最强,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  次之,  $\text{Cl}^-$  对硝酸盐去除率的影响不明显。

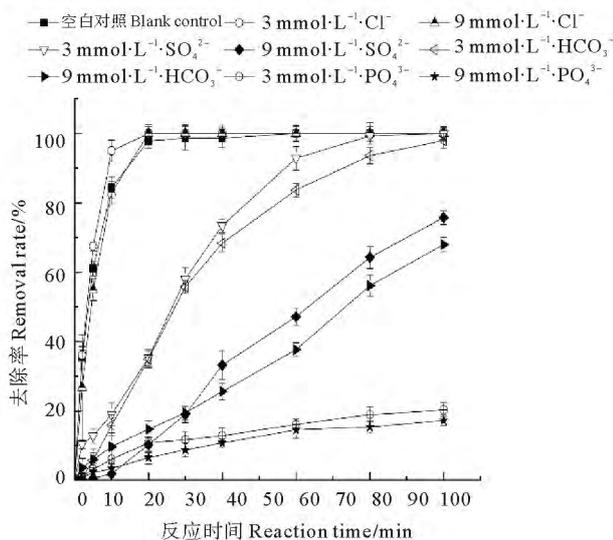


图 4 不同浓度无机阴离子对硝酸盐去除率的影响

Fig. 4 Effect of inorganic anions on nitrate removal rate under different initial concentrations

当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ , 反应进行 60 min 时, 纳米铁铜对硝酸盐的去除率由 100% 分别降至 16% 和 15%, 对硝酸盐的抑制作用最强, 且抑制作用随着离

子浓度的增大而增强。同样地, 分别加入  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  溶液, 反应 60 min 后, 硝酸盐的去除率也由 100% 分别降至 84%、93%, 抑制了硝酸盐的去除。这与 Hwang<sup>[17]</sup> 以及 Kim 等<sup>[18]</sup> 利用纳米铁去除硝酸盐时的研究结果一致。

### 2.4 无机阴离子对催化还原反应产物的影响

图 5 所示为无机阴离子对催化还原产物亚硝态氮的影响。当初始硝态氮浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 添加  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  纳米铁铜时, 大约 10 min 后亚硝态氮的浓度达到最高值  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 然后其浓度迅速降低, 40 min 后溶液中的亚硝态氮消失, 全部转化为氨氮。当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  后, 亚硝态氮的峰值浓度有所降低, 且体系中最终亚硝态氮的含量可降为 0; 当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$  后, 受离子的抑制作用, 亚硝态氮浓度的最大值有所降低, 100 min 后, 体系中的亚硝酸盐并不能完全被还原为氨氮, 仍存在少量的亚硝酸盐; 当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCO}_3^-$  后, 达到亚硝态氮浓度最大值的时间明显增加, 100 min 后, 体系中存在大量的亚硝酸盐; 当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{PO}_4^{3-}$  后, 明显抑制了硝酸盐还原为亚硝酸盐的过程, 且抑制作用随着浓度的增加而增强。

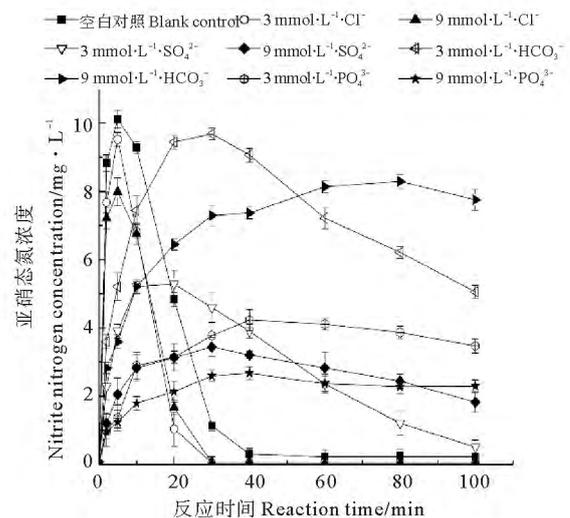


图 5 无机阴离子对催化还原产物亚硝态氮的影响

Fig. 5 Effect of inorganic anions on nitrite nitrogen of catalytic reduction products

图 6 所示为无机阴离子对催化还原产物氨氮的影响。当初始硝态氮浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 添加  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  纳米铁铜, 大约 40 min 后氨氮的含量达到最大值  $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而后趋于稳定。当加入 3 和  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  后, 最终生成的氨氮浓度接近空白实验生成的氨氮量, 反应进行 100 min 时, 生成的氨氮浓度分别为  $37$  和  $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对氨氮的生成量影

响不明显;当分别加入  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  后,氨氮的生成速率明显降低;当加入 3 和 9  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{PO}_4^{3-}$ , 30min 后才有少量的氨氮生成,100 min 时,加入 9  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{PO}_4^{3-}$  中,生成氨氮的浓度仅有 3  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,抑制作用较强。

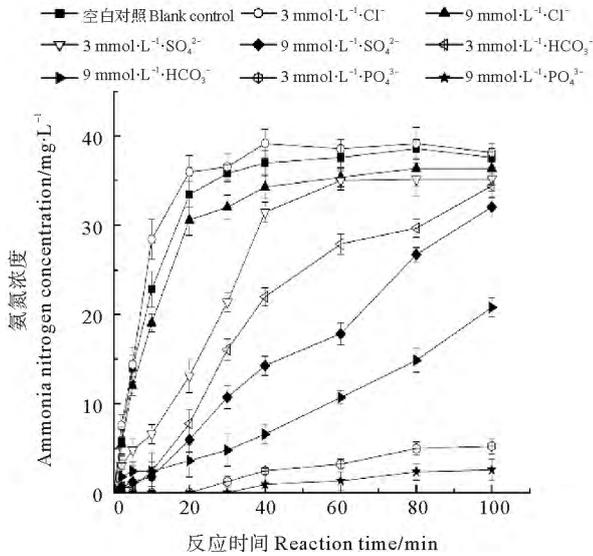


图 6 无机阴离子对催化还原产物氨氮的影响

Fig. 6 Effect of inorganic anions on ammonia nitrogen of catalytic reduction products

2.5 反应动力学分析

不同浓度阴离子影响下纳米铁铜对硝酸盐的去除过程,分别用伪一级动力学方程<sup>[19]</sup>(式 2)和伪二级动力学方程(式 3)<sup>[20-21]</sup>进行拟合。

$$\ln C - \ln C_0 = -K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

其中: $C$  为  $t$  时刻溶液中硝酸盐的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_0$  为溶液中硝酸盐的初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  和  $q_t$  分别是在平衡时和在  $t$  时间 (min) 纳米铁铜对硝酸盐的去除量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $K_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 分别是伪一级、伪二级反应动力学的反应速率常数;  $K_1$  可以由  $\ln(C/C_0)$  对时间  $t$  的曲线斜率得到;  $K_2$  可以由  $t/q_t$  对时间  $t$  的曲线计算得到。

反应动力学模型拟合结果如表 1 所示。在不同阴离子的影响下,伪一级反应动力学模拟曲线相关系数的平方 ( $R^2$ ) 在 0.91~0.99 之间,伪二级反应动力学模拟曲线的  $R^2$  在 0.21~0.86 之间,由此可知,纳米铁铜对硝酸盐的去除过程基本符合伪一级动力学方程。当溶液中加入  $\text{Cl}^-$  后,硝酸盐的反应速率常数变化不大,然而,当加入  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等离子后,硝酸盐的反应速率均有明显的降低,说明这些离子抑制了硝酸盐的还原,且抑制程度随离子浓度增大而增强。

表 1 不同阴离子影响下纳米铁铜对硝酸盐还原的动力学模型

Table 1 Kinetic analysis of nitrate reduction by nano-Fe/Cu as affected by different anions

溶液 Solution	伪一级反应动力学 Pseudo first-order reaction kinetics		伪二级反应动力学 Pseudo-secondary reaction kinetics	
	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2 / \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$R^2$
	空白	0.191 4	0.999 3	0.007 9
3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$	0.184 6	0.981 8	0.006 0	0.864 1
9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$	0.177 4	0.997 1	0.005 1	0.784 6
3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$	0.056 2	0.920 3	0.000 2	0.790 9
9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$	0.014 0	0.972 4	0.001 3	0.464 6
3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$	0.037 6	0.982 8	0.000 1	0.212
9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$	0.010 6	0.961 2	0.000 03	0.567 8
3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$	0.002 2	0.913 6	0.000 07	0.320 4
9 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$	0.001 9	0.946 7	0.000 1	0.363 8

3 讨论

Hosseini 等<sup>[22]</sup>建立了纳米铁铜还原硝酸盐的概念模型,指出负载的金属铜可以使电子更好的从铁颗粒表面转移,以达到去除  $\text{NO}_3^-$  的目的。溶液中的  $\text{NO}_3^-$

转移到铜和水界面的边界层后,吸附在金属铜上,得到来自  $\text{Fe}^0$  和  $\text{H}^+$  的电子,还原为  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$ 。当加入无机阴离子后,除低浓度的  $\text{Cl}^-$  外,  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  均不同程度地抑制了硝酸盐的还原。

$\text{PO}_4^{3-}$  的吸附作用很强,能够与铁的氧化物形成共

沉淀,占据铁表面的活性点位,影响铁腐蚀的持续进行,从而抑制污染物的去除。实验过程中测得反应体系最后的 pH 为 10 左右,当溶液  $\text{pH} > 4$  时,  $\text{PO}_4^{3-}$  能够与铁腐蚀离子形成双核配合物,并通过架桥作用链接表面官能团,也会明显抑制铁的腐蚀,从而抑制硝酸盐的还原过程<sup>[23-24]</sup>。

Sugomoto<sup>[25]</sup> 等认为,当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,可以形成硫酸铁沉淀以及铁的氢氧化物沉淀,这些沉淀也可以抑制还原反应的进行,且  $\text{SO}_4^{2-}$  具有电动附着力<sup>[26]</sup>,可以吸附在纳米材料表面,使活性点位的数量减少,降低纳米铁铜与  $\text{NO}_3^-$  接触的可能,从而抑制还原反应的进行。

研究表明<sup>[24]</sup>,  $\text{HCO}_3^-$  对污染物去除的影响与  $\text{HCO}_3^-$  浓度大小有关,低浓度的  $\text{HCO}_3^-$  最高可以除去 93.6% 的硝基苯,然而当  $\text{HCO}_3^-$  的浓度大于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率随浓度增大而逐渐降低,这是因为当  $\text{HCO}_3^-$  浓度较低时,由  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  组成的缓冲体系可以加速铁的腐蚀,促进反应进行<sup>[27]</sup>;当  $\text{HCO}_3^-$  浓度较高时,会在纳米材料的表面生成菱铁矿<sup>[28]</sup>,形成一层绝缘体,降低了离子间的电子转移,抑制了反应的进行。

当溶液中加入  $\text{Cl}^-$  后,对硝酸盐的去除影响比较复杂。一方面,  $\text{Cl}^-$  可以促进铁的局部腐蚀,在铁表面形成不规则的点坑,增大了纳米材料的表面积,提供更多的活性位点与  $\text{NO}_3^-$  反应;另一方面,  $\text{Cl}^-$  能与  $\text{NO}_3^-$  竞争活性点位,增大了亥姆霍兹层与扩散层上未转化的硝酸盐和氯化物之间的斥力,抑制了  $\text{NO}_3^-$  的吸附<sup>[17]</sup>,不利于还原反应的进行,实验结果显示  $\text{Cl}^-$  对硝酸盐去除率的影响不明显。

纳米铁铜还原硝酸盐的过程是分步进行的,亚硝态氮为中间产物,最终还原为氨氮。这是因为  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{NO}_2^-$  的活化能低于  $\text{NO}_2^-$  还原为  $\text{NH}_4^+$  的活化能<sup>[12]</sup>,所以在反应前期,  $\text{NO}_2^-$  的反应速率低于它的生成速率,在反应前期有所积累。此外 Prüsse<sup>[23]</sup> 等指出,在金属铜表面,  $\text{NO}_3^-$  主要还原为  $\text{NO}_2^-$ 。由于  $\text{NO}_2^-$  在双金属表面弱的吸附性,部分  $\text{NO}_2^-$  解吸到溶液中,只有重新吸附到铁表面时,  $\text{NO}_2^-$  才会被还原为  $\text{NH}_4^+$ 。当溶液中加入不同阴离子后,促进或抑制了硝酸盐的还原过程,使得最终体系中氨氮和亚硝态氮的含量不同。

#### 4 结论

(1) 纳米铁铜足量时,硝酸盐被彻底还原,产物只有氨氮;纳米铁铜不足时,硝酸盐不能被全部还原,产物为氨氮和亚硝酸盐。纳米铁铜对硝酸盐的反应表现出伪一级反应动力学的特性。

(2) 硝酸盐的去除过程是分步进行,亚硝态氮为中间产物,最终被还原为氨氮。最终产物氨氮、亚硝态氮的量明显受硝酸盐的初始浓度、阴离子的种类及浓度影响。

(3)  $\text{Cl}^-$  对纳米铁铜去除硝酸盐的影响不明显,而  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  等离子都不同程度地抑制了硝酸盐的还原,且抑制作用大小随着阴离子浓度的增加而增强。

(4)  $\text{PO}_4^{3-}$  对硝酸盐的抑制作用最强,当  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度为  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,纳米铁铜对硝酸盐的去除率仅有 10%;  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对硝酸盐的抑制作用次之。

#### 参考文献:

- [1] Ellis R A, Jacob D J, Payer M, et al. Present and future nitrogen deposition to national parks in the United States: Critical load exceedances[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2013, 13(17): 9083-9095.
- [2] Hamlin H J, Edwards T M, McCoy J, et al. Environmentally relevant concentrations of nitrate increase plasma testosterone concentrations in female American alligators (*Alligator mississippiensis*) [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2016, 238: 55-60.
- [3] 赵同科, 张成军, 杜连凤, 等. 环渤海七省(市)地下水硝酸盐含量调查[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 779-783. Zhao T X, Zhang C J, Du L F, et al. Investigation on nitrate non-concentration in groundwater in seven provinces (city) surrounding the Bo-Hai sea[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 779-783.
- [4] 马洪斌, 李晓欣, 胡春胜. 中国地下水硝态氮污染现状研究[J]. *土壤通报*, 2012, 43(6): 1532-1536. Ma H B, Li X X, Hu C S. Status of nitrate nitrogen contamination of groundwater in China [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(6): 1532-1536.
- [5] 李发东, 冷佩芳, 张秋英, 等. 地表水硝酸盐污染影响因素的研究进展[J]. *石河子大学学报(自科版)*, 2017, 35(1): 1-11. Li F D, Leng P F, Zhang Q Y, et al. A review on the influence factors of nitrate pollution in surface-water[J]. *Journal of Shihezi University: Natural Science*, 2017, 35(1): 1-11.
- [6] Sevdá S, Sreekishnan T R, Pous N, et al. Bioremediation of perchlorate and nitrate contaminated water: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255: 331-339.
- [7] Shi J, Chao L, Li A. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe-Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 408-415.
- [8] Su Y, Adeleye A S, Zhou X, et al. Effects of nitrate on the treatment of lead contaminated groundwater by nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 504-513.
- [9] Liou Y H, Lo S L, Lin C J, et al. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1-3): 102.
- [10] 康海彦. 纳米铁系金属复合材料去除地下水中硝酸盐污染的研究[D]. 天津: 南开大学, 2007. Kang H Y. Removal of Nitrate Pollution in Groundwater by Nan-

- ometer Iron-Based Metal Composites[D]. Tianjin: Nankai University, 2007.
- [11] Tang C, Zhang Z, Sun X. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231-232: 114-119.
- [12] 唐次来, 张增强, 李荣华. 不同阴离子对 FeO 还原硝酸盐的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 732-739.  
Tang C L, Zhang Z Q, Li R H. Effect of anion on nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(4): 732-739.
- [13] Su Y F, Hsu C Y, Shih Y H. Effects of various ions on the dechlorination kinetics of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1346-1352.
- [14] Kang H, Xiu Z, Chen J, et al. Reduction of nitrate by bimetallic Fe/Ni nanoparticles[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(16-18): 2185-2192.
- [15] 庞龙, 周庆祥, 苏现伐. 纳米零价铁修饰技术研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(6): 1361-1368.  
Pang L, Zhou Q X, Su X D. Progress of in-situ modification techniques of nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(6): 1361-1368.
- [16] 王雪, 丁庆伟, 刘宏芳, 等. 不同分散剂作用下制备纳米铁及表征[J]. *太原科技大学学报*, 2010, 31(5): 432-435.  
Wang X, Ding Q W, Liu H F, et al. Preparation and characterization of nanometer iron particles under different dispersing agents[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2010, 31(5): 432-435.
- [17] Hwang Y, Kim D, Shin HS. Inhibition of nitrate reduction by NaCl adsorption on a nano-zero-valent iron surface during a concentrate treatment for water reuse[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(9): 1178-1187.
- [18] Kim H S, Ahn J Y, Kim C, et al. Effect of anions and humic acid on the performance of nanoscale zero-valent iron particles coated with polyacrylic acid[J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 93-100.
- [19] Luo F, Chen Z L, Megharaj M, et al. Simultaneous removal of trichloroethylene and hexavalent chromium by green synthesized agarose-Fe nanoparticles hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 290-297.
- [20] Wang T, Lin J, Chen Z, et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 83(83): 413-419.
- [21] 郭兵毅, 刘桂梅, 曾玉彬, 等. 磁性石墨烯负载纳米铁铜去除硝态氮动力学研究[J]. *水处理技术*, 2017(7): 38-43.  
Guo B Y, Liu G M, Zeng Y B, et al. Study on forward osmosis performance of quaternary ammonium salt of chitosan as a draw solution[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017(7): 38-43.
- [22] Hosseini S M, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column[J]. *Desalination*, 2011, 276(1-3): 214-221.
- [23] Prüsse U, Vorlop K D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2001, 173(1-2): 313-328.
- [24] Yin W Z, Wu J H, Li P, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184(3): 198-204.
- [25] Sugimoto T, Wang Y. Mechanism of the Shape and Structure Control of Monodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles by Sulfate Ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 207(1): 137-149.
- [26] Jing F, Guo Y, Wang J, et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2-3): 904.
- [27] Liu T, Rao P, Mak M S, et al. Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2540-2548.
- [28] Carlos L, Fabbri D, Capparelli A L, et al. Intermediate distributions and primary yields of phenolic products in nitrobenzene degradation by Fenton's reagent[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(6): 952-958.

## Effect of Inorganic Anions on Nitrate Reduction by Nano-Fe/Cu Particles

LIN Guo-Qing<sup>1,2</sup>, PANG Hong-Lu<sup>1,2</sup>, WANG Fei<sup>1,2</sup>, SHENG Min<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Environmental and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Nano bimetallic materials for removal of nitrate in groundwater is one of the research hotspots in recent years. However, there are many coexisting anions in groundwater, which greatly influence the removal of nitrate by nanomaterials. In this paper, nano-Fe/Cu with a load rate of 5% was prepared by chemical reduction. The mechanism of catalytic reduction of nano-Fe/Cu on nitrate was investigated, and the effects of common anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) on nitrate removal by nano-Fe/Cu were analyzed. The results show that the average particle size of nano-Fe/Cu is 35 nm, and the removal process of nitrate is carried out step by step, with nitrite as an intermediate product. When the amount of nano-Fe/Cu is sufficient, the nitrate is completely reduced and the product has only ammonia nitrogen; when the amount of nano-Fe/Cu is insufficient, the nitrate is partially reduced and the product is ammonia nitrogen and nitrite. The reduction of nitrate by nano-Fe/Cu shows a kinetic characteristic of pseudo-first-order reaction kinetics.  $\text{Cl}^-$  had no obvious effect on the catalytic reduction of nitrate, while the  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  significantly inhibited the catalytic reduction of nitrate, and intensity of inhibition increases with the concentration of each ion. The inhibitory effect of  $\text{PO}_4^{3-}$  was the strongest. When the concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  was  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the removal rate of nitrate by nano-Fe/Cu was only 10%.

**Key words:** nano-Fe/Cu; nitrate; inorganic anions; groundwater; catalytic reduction

责任编辑 徐环