



第18卷第5期2024年5月 Vol. 18, No.5 May 2024

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

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

**(010) 62941074** 

DOI 10.12030/j.cjee.202312095 中图分类号 X703 文献标识码 A

# AC-Fe/Ni 联合次氯酸钠去除水中硝酸盐氮

覃思思,徐宇航,杜志利,王明曦,杨红薇,陈俊敏,张胜利∞

西南交通大学环境科学与工程学院,成都 611756

摘 要 随着工业、农业的快速发展,硝酸盐氮(NO<sub>4</sub>-N)的污染范围不断扩大、污染程度不断加深,因此,有效去除 水中的 NO<sub>3</sub>-N 具有重要意义。本研究通过在活性炭上原位负载零价铁和镍,制备了载铁/镍双金属活性炭 (AC-Fe/Ni),并联合次氯酸钠去除水中的 NO<sub>3</sub>-N。结果表明, AC-Fe/Ni 能够快速还原 NO<sub>3</sub>-N, 反应 20 min 时 NO<sub>3</sub>-N 的去 除率为 99.29%, 比 AC-Fe 提高 40%, 且 N2 选择性提高 8%。AC-Fe/Ni 在酸性和碱性条件下均能有效还原 NO3⁻-N, 但 碱性条件更有利于形成 N2。减少材料投加量或提高 NO3-N 初始质量浓度均会降低 NO3-N 的去除率;共存阴离子、阳 离子、有机物对 NO<sub>4</sub><sup>--</sup>N 的去除无明显影响。NO<sub>4</sub><sup>--</sup>N 的还原过程总铁释出量仅为 0.28 mg·L<sup>-1</sup>,总镍浓度低于 0.05 mg·L<sup>-1</sup>。 与此同时,次氯酸钠联用能有效去除出水中的 NH4+-N,反应 60 min 时溶液中残余氨氮仅为 0.28 mg·L-1。 关键词 硝酸盐氮;活性炭;铁/镍双金属;次氯酸钠

近年来,由于农业灌溉、化肥使用、工业"三废"和生活污水排放,地下水和地表水中的 NO,-N 污染令 人担忧。在我国山东潍坊,饮用水井中 NO3-N 质量浓度高达 150 mg·L<sup>-1[1]</sup>,石家庄市浅层地下水 NO3-N质量浓度更是高达184 mg·L<sup>-1[2]</sup>,同时我国部分河流也出现NO,<sup>-</sup>-N污染问题<sup>[3]</sup>。NO,<sup>-</sup>-N污染不仅会引起 水体富营养化、生物多样性丧失等生态环境问题<sup>[4]</sup>,还会对人类健康产生潜在威胁,如引发癌症和高铁血红 蛋白血症等<sup>[5]</sup>。

目前,去除 NO,-N 的方法主要有生物反硝化法、离子交换法、膜法、催化还原法等。其中,催化还原 法具有转化率高、反应速率快等特点,是一种很有前途的 NO,-N 脱除技术<sup>[6]</sup>。在众多催化还原材料中,纳 \*\*零价铁由于比表面积大、反应活性高、毒性低等优点已被运用到 NO,⁻-N 去除领域,但其尺寸小、表面能 高、加上固有的磁性,使其易于团聚,导致表面活性位减少,进而降低 NO<sub>3</sub>-N 的还原效率<sup>[7]</sup>。为了解决上 述问题,国内外学者提出了一些改进方法。例如,以沸石、凹凸棒土、生物炭、聚合树脂等为载体制备负载 型纳米零价铁,抑制纳米零价铁的团聚;在纳米零价铁中引入 Pd、Pt、Ag、Au 等贵金属和其他过渡金属 (Al、Ni、Cu等),提高反应速率、减少氨氮生成量等<sup>[8-10]</sup>。

本研究以果壳活性炭为基体,采用硼氢化钠还原法一步制备铁/镍双金属负载活性炭 (AC-Fe/Ni),优化 了活性炭与金属铁、镍的最佳掺杂比,考察了初始 pH、AC-Fe/Ni 投加量、NO,-N 初始质量浓度、共存离 子和有机物对 NO<sub>2</sub>-N 去除效果和反应产物的影响;分析了 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>2</sub>-N 过程中含氮物种的浓度变 换,探究了 AC-Fe/Ni 还原 NO,-N 的机理。同时,采用次氯酸钠氧化法去除出水中的氨氮,达到有效控制 NO,<sup>-</sup>-N 污染的目的。

# 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:七水硫酸亚铁 (FeSO4·7H2O)、六水氯化镍 (NiCl2·6H2O)、硼氢化钠 (NaBH4)、无水乙醇、 硝酸钾 (KNO<sub>3</sub>)、亚硝酸钠 (NaNO<sub>2</sub>)、氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl)、乙酸、氯化钠 (NaCl)、氯化钾 (KCl)、氯化镁 (MgCl<sub>2</sub>)、碳酸氢钠 (NaHCO<sub>3</sub>)、磷酸二氢钾 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氨基磺酸、盐酸、氢氧化钠、氨

收稿日期: 2023-12-19; 录用日期: 2024-03-08

基金项目:成都市科技项目(2022-YF05-00253-SN);四川省科技计划项目(2022YFS0503,23YFS0382)

第一作者: 覃思思 (1997—), 女, 硕士研究生, 2645792571@qq.com; ⊠通信作者: 张胜利 (1976—), 女, 博士, 副教授, zhang222@home.swjtu.edu.cn

基苯磺酰胺、N-1-萘乙二胺盐酸盐、碘化钾 (KI)、碘化汞 (HgI<sub>2</sub>)、酒石酸钾钠、5% 次氯酸钠溶液。以上化 学试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

主要仪器:火焰原子吸收分光光度计、气浴恒温振荡箱、电子天平、离心机、鼓风干燥箱、真空干燥 箱、紫外可见分光光度计、真空封口机、破碎机。

#### 1.2 材料的制备

将购买的果壳活性炭 (AC) 清洗至中性,烘干、破碎,过 80 目筛网,取筛下物备用,记作 AC。按照一定比例称取 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 AC 于 50 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 脱氧水溶解,超声 10 min 后 于气浴恒温振荡箱中振荡 20 min。随后,称取过量 NaBH<sub>4</sub> 溶于水中,缓慢滴入前驱液并继续反应 30 min。 之后,用脱氧水、无水乙醇洗涤至中性,在 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 6 h,即得铁/镍双金属负载活性炭 (AC-Fe/Ni)。载铁活性炭 (AC-Fe) 的制备方法同上。

#### 1.3 脱氮实验

用去离子水配置 KNO<sub>3</sub> 溶液作为模拟废水。批量实验在 250 mL 锥形瓶中进行,具体操作如下:在锥形瓶中加入 100 mL 已知浓度的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 溶液 (20、30、40、50 mg·L<sup>-1</sup>),随后加入适量材料 (1、2、3 g·L<sup>-1</sup>),放入 180 r·min<sup>-1</sup>、25 ℃ 气浴恒温振荡箱中反应 60 min,移取少量溶液过 0.45 µm 滤膜,测定反应后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度。溶液初始 pH(4、6、8、10) 用 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸和 1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠调节,并在最优条件下考察共存阴离子 (Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、共存阳离子 (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 和有机物对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除效果的影响。

在 AC-Fe/Ni 还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的最优条件下,将处理出水过 0.45 um 滤膜。投加不同体积质量浓度的次氯酸钠,调节 pH 至 7,反应—段时间后测量溶液中剩余  $NH_4^+$ -N 浓度。

#### 1.4 实验分析方法

利用紫外可见分光光度计,按照国标 HJ/T346-2007 方法测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的浓度;按照 HJ/353-2009 方法 测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度;按照 GB7493-87 测定 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的浓度。采用火焰原子吸收分光光度计法测定溶液中金属 离子浓度。

根据上述方法得到的实验数据,利用式 (1) 计算 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率 *R*,利用式 (2)、式 (3) 和式 (4) 分别 计算反应后 N<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的选择性。根据式 (5) 和式 (6) 进行一级动力学和二级动力学拟合。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\% \tag{1}$$

$$S_{N_2} = \frac{C_0 - C_t - C_{[NH_4]} - C_{[NO_2]}}{C_0 - C_t} \times 100\%$$
(2)

$$S_{\rm NH_4-N} = \frac{C_{\rm [NH_4]}}{C_0 - C_t} \times 100\%$$
(3)

$$S_{\rm NO_2-N} = \frac{C_{\rm [NO_2]}}{C_0 - C_t} \times 100\%$$
<sup>(4)</sup>

式中: R 为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 的去除率,%; S 为反应后的氮物种选择性,%;  $C_0$  为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 的初始质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_t$  为 t 时刻 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_{[NH_4]}$  为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_{[NO_2]}$  为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量 浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_{[NO_2]}$  为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量 浓度, mg·L<sup>-1</sup>.

$$\ln\frac{C_t}{C_0} = -k_1 t \tag{5}$$

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -k_2 t \tag{6}$$

式中: t为反应时间, min;  $k_1$ 为一级动力学拟合反应速率常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$ 为二级动力学拟合反应速率常数, g·(L·min)<sup>-1</sup>。

#### 1.5 表征方法

利用日本电子 JSM-7001F 扫描电镜 (SEM) 观察 AC 和 AC-Fe/Ni 的表面形貌。利用日本理学 Ultima

IV 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶体结构,辐射源为 Cu-Kα,衍射角为 5°~85°。利用美国热电 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析样品表面元素组成和价态,辐射源为 Al-Kα,以 Cls 的 结合能为 284.8 eV 标准进行荷电校正。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 制备条件优化

1) 铁炭质量比对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率的影响。铁炭质量比对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除效果的影响结果如图 1(a)。可以看 出,仅投加 Fe 和 AC 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率分别为 31.42% 和 1.80%。相比较,将 Fe 负载到 AC 上, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除效果得到明显提升,这归因于 AC 对 Fe 的分散作用,使 AC-Fe 能够暴露更多的活性位点<sup>[11]</sup>。当铁 炭质量比由 1:2 提升到 1:1 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率由 39.14% 迅速增加到 60.18%。之后继续提高 Fe 的含 量, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率提升较小,因此后续实验固定铁炭质量为 1:1。



图 1 铁炭质量比和 Ni 掺杂质量比对 NO,-N 去除率影响



2) Ni 掺杂对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率的影响。为探究 Ni 掺杂对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除效果的影响,制备了 Ni 掺杂质量 比分别为 0%、0.5%、1%、2%、3% 和 6% 的 AC-Fe/Ni 材料。由图 1(b) 可知,Ni 的引入明显提高了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率。随着 Ni 的掺杂比由 0% 上升到 2%,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率由 60.18% 不断增加到 99.29%, 较 AC-Fe 提高约 40%。之后进一步提高 Ni 的含量,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率几乎不变,因此选择 2% 作为最佳 Ni 掺杂比。

#### 2.2 材料的表征与分析

1) 扫描电镜 (SEM) 分析。图 2 为 AC 和 AC-Fe/Ni 的 SEM 图。可以看到, AC 呈大小不规则的块状, 表面较光滑。在负载纳米零价 Fe 和 Ni 后, 块状 AC 被大量蓬松的球形颗粒物包裹, 其直径约 50~80 nm, 表明纳米 Fe 和 Ni 已成功负载。



(a) AC的SEM图

(b) AC-Fe/Ni的SEM图

(c) AC-Fe/Ni的SEM图

图 2 AC和 AC-Fe/Ni的 SEM 图 Fig. 2 SEM images of AC and AC-Fe/Ni

2) XRD 与 XPS 分析。图 3(a) 为 AC 和 AC-Fe/Ni 的 XRD 图。在 AC 的 XRD 图中,出现在 24.7°和 43.3°的衍射峰为活性炭的碳微晶结构特征峰。相比较,在 AC-Fe/Ni 在 44.8°和 65.3°处出现了新的衍射峰,分别属于 α-Fe<sup>0</sup> 的 (110) 晶面和 (200) 晶面,说明 Fe<sup>0</sup> 的成功负载<sup>[12]</sup>。Ni<sup>0</sup> 的特征衍射峰位于 44.2°,因 其含量较低且峰位置与 α-Fe<sup>0</sup> 的峰位置叠加不能明显区分<sup>[13]</sup>。在 AC-Fe/Ni 的 XRD 图中,未见铁氧化物和铁 镍氧化物的特征峰,说明 Fe、Ni 均以单质形式存在。与此同时,碳微晶结构的特征峰强度显著降低,归因 于纳米 Fe<sup>0</sup> 和 Ni<sup>0</sup> 对 AC 的覆盖。图 3(c) 为 AC-Fe/Ni 的 XPS 图。可以看出,在 284.6、530.1、724.1 和 856.6 eV 处分别出现了 C1s、O1s、Fe2p 和 Ni2p 的特征峰,进一步确认铁与镍成功负载在 AC 表面。



图 3 AC和 AC-Fe/Ni的 XRD 图及 AC-Fe/Ni的 XPS 图 Fig. 3 XRD patterns of AC and AC-Fe/Ni and XPS spectra of AC-Fe/Ni

## 2.3 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub>-N 的性能与机理

1) 不同初始 pH 的影响。不同初始 pH 对 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的影响如图 4 所示。可以看到,初始 pH 的变化对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除无明显影响,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率均保持在 99% 以上,说明 AC-Fe/Ni 能在较宽 pH 范围内有效去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。同时,溶液反应后的最终 pH 维持在 9.3~9.4,表明初始 pH 的改变不会对最 终 pH 产生明显影响。最终 pH 升高主要归因于去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的过程消耗了 H<sup>+</sup>,同时 Fe<sup>0</sup> 的腐蚀会产生 OH<sup>-[14]</sup>。从产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 N<sub>2</sub> 的选择性来看,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 N<sub>2</sub> 是主要的反应产物,而且随着初始 pH 由 4 升高到 10, N<sub>2</sub> 的选择性逐渐提高。这是因为在酸性条件下,溶液中丰富的 H<sup>+</sup>增加了 N-H 之间碰撞 的概率,使 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 更容易向 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 转换<sup>[15]</sup>。



图 4 初始 pH 对  $NO_3^--N$  去除率和产物选择性的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N removal and product selectivity

鉴于溶液 pH 对金属离子的释出有重要影响,实验对反应后溶液中的总铁和总镍浓度进行了测定。结果显示,总铁质量浓度为 0.18 mg·L<sup>-1</sup>,达到地下水二类水质量标准,总镍质量浓度低于测定方法检测下限 0.05 mg·L<sup>-1</sup>,表明 AC-Fe/Ni 投入使用不会释放金属离子引起二次污染。

2) AC-Fe/Ni 投加量的影响。AC-Fe/Ni 投加量 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 去除效果的影响如图 5。当材料投加量为 1 g·L<sup>-1</sup> 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率仅有 68.26%,这是因为材料投加量过少时活性位点不够, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 不能完全去 除。当材料投加量增加到 2 g·L<sup>-1</sup> 时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率达到 99.30%;进一步增加投加量到 3 g·L<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率几乎不变。从反应后产物的选择性来看,当材料投加量 1 g·L<sup>-1</sup> 时, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 选择性达到 6.93%,这是由于活性物种不足,导致反应后 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 累积。不过,此时 N<sub>2</sub> 选择性达到 35.96%,略高于 AC-Fe/Ni 投加量 2 g·L<sup>-1</sup> 和 3 g·L<sup>-1</sup> 时的结果。与此同时, AC-Fe/Ni 投加量较少时会降低体系中 H 的生成速度和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的加氢速度,减少 N 中间体与 H 结合,使得产物更易向 N<sub>2</sub> 转换<sup>[15]</sup>。







3) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度的影响。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度对 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的影响如图 6 所示。当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> 和 30 mg·L<sup>-1</sup> 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率分别达到 99.77% 和 99.29%;当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N 质量浓度为 40 mg·L<sup>-1</sup> 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率为 97.75%;当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 时,去除率降 到 91.21%。产物选择性分析结果表明,当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度在 20~40 mg·L<sup>-1</sup> 时,反应后产物选择性无明显 差别。当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>,由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度过高,反应活性位点不足,导致 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 少量累 积,N<sub>2</sub>选择性下降到 21.15%。这与其他研究<sup>[16]</sup> 结果一致,即当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度过高时,会导致其降解效



Fig. 6 Effect of initial concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N on removal rate and product selectivity

果以及 N, 选择性的略微下降。

4) 共存离子和有机物的影响。真实水环境中通常存在多种阴离子、阳离子和有机物,他们可能影响 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的效率。为此,本研究根据《地下水质量标准》(GBT 14848-2017)和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)水标准,分别固定 CI<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质量浓度为 350 mg·L<sup>-1</sup>、总磷质量浓度为 0.4 mg·L<sup>-1</sup>, Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和乙酸质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>,在此条件下研究 AC-Fe/Ni 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除效 果,结果如图 7 所示。在阴离子共存时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>会导致 AC-Fe/Ni 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率分别下降 4.38%、4.22%。这是因为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>会在材料表面与 Fe<sup>0</sup>形成 FeSO<sub>4</sub>和 FeCO<sub>3</sub>,导致材料表面钝化,阻碍了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 与金属纳米颗粒的接触和电子转移,从而降低反应活性<sup>[17-18]</sup>。从产物选择性来看,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 CI<sup>-</sup>共存均会导致产物中 N<sub>2</sub>选择性降低,但仍维持在 20% 以上。在本实验中,PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度较低,对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除没有产生明显影响。在阳离子和有机物共存时,Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和乙酸对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率和 N<sub>2</sub>选择性均无影响,仅 Mg<sup>2+</sup>会使 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率下降 4.68% 且会降低 N<sub>2</sub>选择性。综上所述,阴离子、阳离子和有机物共存对 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的效果影响较小,AC-Fe/Ni 具有较强的抗干扰能力。







5) 反应动力学分析。采用一级和二级动力学 模型对 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的动力学数据进行 拟合,拟合参数见表 1。二级动力学模型拟合得到 的 *R*<sup>2</sup> 更大,表明 AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的过程 更符合二级动力学模型。同时,反应速率常数 *k*<sub>2</sub> 随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度的提高而降低,说 明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度的提高会降低反应速率,在低浓度 下反应进程更快。

6) 反应机理分析。为研究 AC-Fe/Ni 去除 NO,<sup>-</sup>N 过程中含氮物种的转化过程,对不同反应

表1 AC-Fe/Ni 去除 NO3<sup>-</sup>-N 的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic fitting parameters of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N removal by AC-Fe/Ni

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N初始浓度/	一级动力学		二级动力学	
$(mg \cdot L^{-1})$	$k_1 / \min^{-1}$	$R^2$	$k_2/(g\cdot(L\cdot\min)^{-1})$	$R^2$
20	0.305	0.865	1.173	0.950
30	0.184	0.968	0.070	0.927
40	0.163	0.920	0.035	0.976
50	0.108	0.862	0.009	0.998

时间体系中的  $NO_3^{-}N$ 、 $NO_2^{-}N$ 和  $NH_4^{+}N$ 浓度进行了测定,结果如图 8(a) 所示。可以看到,  $NO_3^{-}N$ 质量浓度在前 20 min 内从 30 mg·L<sup>-1</sup> 快速降至 0.39 mg·L<sup>-1</sup>;  $NO_3^{-}N$ 质量浓度则先升高至 1.43 mg·L<sup>-1</sup>, 之后再降至 0.05 mg·L<sup>-1</sup>;  $NH_4^{+}-N$ 质量浓度随反应时间延长先逐渐升高,之后维持在 21.17 mg·L<sup>-1</sup> 左右。进一步的分析结果表明,反应 5 min 时总氮质量浓度已低于初始总氮质量浓度,说明在反应过程中有一部分氮被转换为 N<sub>2</sub> 挥发到空气中。与此同时,对比了 AC-Fe/Ni 与 AC-Fe 去除  $NO_3^{-}N$  时产物的选择性,结果如图 8(b) 所示。可以看到, AC-Fe/Ni 体系中 N<sub>2</sub> 的选择性提高了约 8%,且反应后几乎无  $NO_2^{-}-N$ 累积。基于以上结果, AC-Fe/Ni 去除  $NO_3^{-}N$ 的机理可表述如下: Fe<sup>0</sup> 作为主要的电子供体参与反应,将  $NO_3^{-}N$ 还原为  $NO_2^{-}N$ 、 $NH_4^{+}-N$ 和  $N_2^{-}$ 。同时由于 Fe<sup>0</sup>和 Ni<sup>0</sup> 之间存在氧化还原电位差,使得 Fe<sup>0</sup> 作为阳极 Ni<sup>0</sup> 作为阴极



图 8 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原过程中含氮物种变化曲线及 AC-Fe/Ni 和 AC-Fe 体系产物选择性对比

Fig. 8 Change in nitrogen-containing species during the process of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N reduction and comparison of product selectivity between AC-Fe/Ni and AC-Fe systems

形成原电池加速电子从 Fe<sup>0</sup> 转向 Ni<sup>0</sup>,提高了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除效率。此外,这一过程也促进了 Fe<sup>0</sup> 产生的 H<sub>2</sub> 在 Ni<sup>0</sup> 表面形成原子氢 (H<sub>ads</sub>), H<sub>ads</sub> 是一种强还原剂<sup>[19]</sup>。同时,Ni—H<sub>ads</sub> 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 具有较强的吸附性能和 较高的反应活性,在 Ni<sup>0</sup> 表面能够促进 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 N<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。不过,由于 Ni<sup>0</sup> 的含量较低,形成 的 Ni—H<sub>ads</sub> 较少,且产生 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 所需的 Ni—H<sub>ads</sub> 是产生 N<sub>2</sub> 所需量的 3 倍,因此,Ni—H<sub>ads</sub> 更有利于 N<sub>2</sub> 的 形成<sup>[21]</sup>。相关反应式参见式 (7)~式 (14)。

$$Fe^{0} + 2H_{2}O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^{-} + H_{2}$$
 (7)

$$Fe^{0} + NO_{3}^{-} + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + NO_{2}^{-} + H_{2}O$$
 (8)

$$3Fe^{0} + NO_{2}^{-} + 8H^{+} \rightarrow 3Fe^{2+} + NH_{4}^{+} + 2H_{2}O$$
 (9)

$$4Fe^{0} + 2NO_{2}^{-} + 5H_{2}O \rightarrow 4Fe^{2+} + N_{2(g)} + 10OH^{-}$$
(10)

$$5Fe^{0} + 2NO_{3}^{-} + 6H_{2}O \rightarrow 5Fe^{2+} + N_{2(g)} + 12OH^{-}$$
 (11)

$$2Ni^{0} + H_{2} \rightarrow 2Ni - H_{ads}$$
(12)

$$2NO_{2}^{-} + 2Ni - H_{ads} \rightarrow 2Ni + N_{2(g)} + 2OH^{-}$$
(13)

$$NO_2^- + 6Ni - H_{ads} \rightarrow 6Ni + NH_4^+ + 2OH^-$$
(14)

## 2.4 次氯酸钠对出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除

NaClO 是常用的漂白剂和消毒剂。因其具有 较强的氧化能力,可以将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化成 N<sub>2</sub>,已 被用于水环境中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除<sup>[22-23]</sup>。为此,本研 究采用 NaClO 氧化法去除 AC-Fe/Ni 还原 NO<sub>3</sub><sup>--</sup> N 出水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,结果如图 9 所示。随着 NaClO 投加量增加,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度逐渐降低。当所 投加的 NaClO 质量浓度为 1.76 mg·L<sup>-1</sup> 时,反应 30 min 后溶液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度接近 0.5 mg·L<sup>-1</sup>,反应 60 min 后降至 0.28 mg·L<sup>-1</sup>,达到 《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 三类标准 限值。



# 图 9 NaClO 质量浓度对 $NH_4^+$ -N 去除的影响

Fig. 9 Effect of NaClO mass concentration on NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N

# 3 结论

1) 该研究制备的 AC-Fe/Ni 能够快速、有效去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。AC-Fe/Ni 的最佳制备条件为铁炭质量比 1:1, 镍掺杂质量比 2%。Ni 的掺杂不仅能够提高 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除效果,还能在一定程度上提高 N<sub>2</sub> 的选择 性。在最优条件下, 30 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 在反应 20 min 后去除率为 99.29 %, N<sub>2</sub> 选择性为 29.26%。

2) 当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup>, AC-Fe/Ni 投加量为 2 g·L<sup>-1</sup> 时, AC-Fe/Ni 能在较宽 pH(4~10) 范围内有效还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, 碱性条件更有利于 N<sub>2</sub> 的形成。随着 AC-Fe/Ni 投加量降低, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的 去除率下降, 但产物中 N<sub>2</sub> 的选择性有所提高; 当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度升至 50 mg·L<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率和 产物中 N<sub>2</sub> 的选择性均有所降低, 同时导致少量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 累积。

3) AC-Fe/Ni 去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的过程符合二级反应动力学,反应速率常数 k 随 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始质量浓度的提高 而降低,产物为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 N<sub>2</sub>。AC-Fe/Ni 具有较好的抗干扰能力,共存阴离子、阳离子和有机物对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除率和 N,选择性影响较小。

4) 次氯酸钠联合能有效去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原出水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,最终溶液中剩余 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 仅为 0.28 mg·L<sup>-1</sup>, 达到《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 三类标准限值。

#### 参 考 文 献

- [1] 徐春英,李玉中,李巧珍,等.山东潍坊地下水硝酸盐污染现状及 δ^(15)N 溯源[J]. 生态学报, 2011, 31(21): 6579-6587.
- [2] 赵俊玲,曹李靖,赵雪莲,等.石家庄市浅层地下水中硝酸盐氮污染现状及原因分析[J].洛阳工业高等专科学校学报,2005,15(2):6-7,44.
- [3] ZHANG X, ZHANG Y, SHI P, et al. The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. Science Of The Total Environment, 2021, 770: 144674.
- [4] BIJAY S, GRASWELL E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem [J]. SN Applied Sciences, 2021, 3(4): 1-24.
- [5] 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 Pb and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.
- [6] ABASCAL E, GOMEZ-COMA L, ORTIZ I, et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies[J]. Science of the Total Environment, 2022, 810: 152233.
- [7] RYU A, JEONG S, 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.
- [8] 吕晓书, 王霞玲, 蒋光明, 等. 纳米零价铁基材料去除水中硝酸盐污染的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(4): 58-67.
- [9] XU J, PU Y, QI W K, et al. Chemical removal of nitrate from water by aluminum-iron alloys[J]. Chemosphere, 2017, 166: 197-202.
- [10] 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): 102-110.
- [11] 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.
- [12] SHI L N, DU J H, CHEN Z L, et al. Functional kaolinite supported Fe/Ni nanoparticles for simultaneous catalytic remediation of mixed contaminants (lead and nitrate) from wastewater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 428: 302-307.
- [13] HE Y H, LIN H, DONG Y B, et al. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 669-681.
- [14] KIM D G, HWANG Y H, SHIN H S, et al. Kinetics of nitrate adsorption and reduction by nano-scale zero valent iron (NZVI): Effect of ionic strength and initial pH[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2016, 20(1): 175-187.
- [15] LV X S, PENG H H, WANG X L, et al. Nitrate reduction by nanoscale zero valent iron (nFe<sup>0</sup>)-based systems: Mechanism, reaction pathway and strategy for enhanced N, formation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 4.
- [16] 邱思远, 高芳, 王金霞, 等. 生物炭零价铁去除水中硝酸盐氮影响因素探究[J]. 当代化工研究, 2023(11): 33-35.
- [17] LIU Y, PHENRAT T, LOWRY, G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7881-7887.
- [18] SHEN Z H, LIU D R, DONG X Y, et al. Nitrate reduction using iron and copper bimetallic nanoparticles supported by chelating resin: effect of solution chemistry, mechanism, and regeneration[J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(4): 04020011.
- [19] HOU M T, TANG Y, XU J, et al. Nitrate reduction in water by aluminum-iron alloy particles catalyzed by copper[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 2401-2407.
- [20] LIU Y L, GONG X B, YANG W J, et al. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Cu/Fe bimetal combined with sodium sulfite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(13): 5175-5185.
- [21] TANG T T, XING Q J, ZHANG S H, et al. High selective reduction of nitrate into nitrogen by novel Fe-Cu/D407 composite with excellent stability and activity[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 888-896.

[22] 张胜利,刘丹,曹臣. 次氯酸钠氧化脱除废水中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水,2009,40(3):23-26.
[23] 方小琴,胡君杰,夏俊方. NaClO 氧化去除高盐废水中氨氮的影响因素及其动力学研究[J]. 工业用水与废水,2017,48(2):18-23.
(责任编辑: 曲娜)

# Removal of nitrate nitrogen from water by AC-Fe/Ni combining sodium hypochlorite

QIN Sisi, XU Yuhang, DU Zhili, WANG Mingxi, YANG Hongwei, CHEN Junmin, ZHANG Shengli\*

Faculty of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotonguniversity, Chengdu 611756, China \*Corresponding author, E-mail: zhang222@home.swjtu.edu.cn

**Abstract** With the rapid development of industry and agriculture, the scope of nitrate nitrogen ( $NO_3^-N$ ) pollution continues to expand and the pollution degree becomes increasingly severe. Therefore, it is of great significance to effectively remove  $NO_3^-N$  in water. In this study, iron/nickel bimetallic nanoparticles loaded activated carbon (AC-Fe/Ni) was prepared by a in-situ reduction method. Subsequently, the AC-Fe/Ni was combined with sodium hypochlorite for the  $NO_3^-N$  removal. The results show that AC-Fe/Ni could quickly reduce  $NO_3^-N$ . The removal rate of  $NO_3^-N$  reached 99.29% after 20 min of reaction, which was 40% higher than the AC-Fe, and the  $N_2$  selectivity increased by 8%. AC-Fe/Ni could effectively reduce  $NO_3^-N$  under both acidic and alkaline conditions, but alkaline condition was more conducive to the formation of  $N_2$ . Reducing the AC-Fe/Ni dosage or increasing the initial  $NO_3^-N$  concentration decreased the removal rate of  $NO_3^-N$ . Coexist anions, cations and organic matter had no significant effect on the removal of  $NO_3^-N$ . The total iron released in the solution was only 0.28 mg·L<sup>-1</sup> during the reduction process of  $NO_3^-N$ , and the total nickel concentration was less than 0.05 mg·L<sup>-1</sup>. At the same time, the combination of sodium hypochlorite could effectively remove  $NH_4^+-N$  in the effluent, and the residual  $NH_4-N$  in the solution after 60 min of reaction was only 0.28 mg·L<sup>-1</sup>. **Keywords** nitrate nitrogen; activated carbon; iron/nickel bimetal; sodium hypochlorite