

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2017.01.014

改性凹凸棒土/纳米铁复合材料去除 地下水 NO_3^- -N 的研究

董磊^{1,2}, 龚磊³, 林莉^{1,2}, 冯雪^{1,2}, 李青云^{1,2}

(1. 长江水利委员会长江科学院流域水环境研究所, 湖北 武汉 430010;

2. 长江水利委员会长江科学院流域水资源与生态环境科学湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430010;

3. 长江水利委员会长江科学院党群办公室, 湖北 武汉 430010)

摘要: 采用液相还原法制备改性凹凸棒土/纳米铁复合材料(简称复合材料), 考察了该复合材料的稳定性及其作用下“三氮”(NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N) 的变化情况, 阐明了地下水环境因素(DO、温度、光照)对复合材料去除 NO_3^- -N 的影响。模拟地下水环境时, 3种材料去除 NO_3^- -N 的反应活性顺序为: 复合材料 > 纳米铁 > 改性凹凸棒土, 且复合材料作用下 NH_4^+ -N 的转化率低, 几乎无 NO_2^- -N 生成。DO、温度对复合材料去除地下水 NO_3^- -N 的影响较大; 而光照和黑暗环境下, 地下水中 NO_3^- -N 的去除率及 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的生成量均无明显差异。研究成果旨在为 NO_3^- -N 污染地下水工程修复提供理论依据和技术支撑。

关键词: 地下水; NO_3^- -N; 改性凹凸棒土/纳米铁复合材料; 环境因素

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2017)01-0067-08

Study of removal of nitrate nitrogen from groundwater using modified attapulgite-Fe nano composite material

DONG Lei^{1,2}, GONG Lei³, LIN Li^{1,2}, FENG Xue^{1,2}, LI Qingyun^{1,2}

(1. Basin Water Environmental Research Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China;

2. Key Lab of Basin Water Resource and Eco-Environmental Science in Hubei Province, Changjiang River Scientific Research Institute, Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China;

3. Party and Mass Line Office, Changjiang River Scientific Research Institute, Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China)

Abstract: In this study, we synthesized modified attapulgite-Fe nano composite material (A-NZVI) using the liquid-phase reduction method, and investigated the stability of A-NZVI and changes of three kinds of nitrogen (NO_3^- -N, NH_4^+ -N, and NO_2^- -N) in the reaction process. We also analyzed the effects of groundwater environmental factors (dissolved oxygen, temperature, and light) on the removal of NO_3^- -N with A-NZVI. In the simulation of groundwater environment, the three kinds of materials were ranked in the following descending order according to their reactivity in removing NO_3^- -N: A-NZVI, nanoscale zero-valent iron, and modified attapulgite. The conversion rate of NH_4^+ -N was low, with nearly no NO_2^- -N generated, when using A-NZVI. Dissolved oxygen and temperature had significant influence on the removal of NO_3^- -N from groundwater with A-NZVI. When in the light and dark environment, the removal rate of NO_3^- -N and the amounts of generated NH_4^+ -N and NO_2^- -N had no significant difference. The findings of the study provided a theoretical basis and technical support for restoration projects for groundwater with NO_3^- -N pollution.

Key words: groundwater; nitrate nitrogen; modified attapulgite-Fe nano composite material; environmental factor

由于农业上大量氮肥的使用、污水不合理处置以及工业废水的排放,近年来地下水中硝酸盐浓度有不同程度的上升^[1]。摄入硝酸盐含量高的饮用水会引发人体患高铁血红蛋白血症^[2]、诱导致癌或内分泌干扰效应^[3]。为保护人类健康,许多国家规定了 NO_3^- -N的最高极限值,即 $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N}) \leq 10 \text{ mg/L}$ 。地下水 NO_3^- -N污染的控制与修复,已成为地下水污染防治领域的热点问题^[4]。

纳米材料具有比表面积大、粒径小等特点,可注入地下对污染区域实现原位修复。合成高效纳米材料去除地下水中 NO_3^- -N污染已成为环境领域的一个研究热点^[5]。前期许多研究工作介绍了纳米铁对地下水中 NO_3^- -N的去除^[6-7]。但纳米铁直接用于地下水中 NO_3^- -N污染修复存在以下不足:①稳定性差,在环境中存在时间较短;②由于颗粒细小,在水中环境中容易凝聚成团,降低催化作用。

为解决上述问题,有研究采用双金属将纳米铁包覆或制备负载型纳米铁复合材料用于地下水中 NO_3^- -N的修复^[8-9]。Zhang等^[8]将纳米铁负载到石墨表面,发现纳米铁与石墨质量比为15%时,对 NO_3^- -N去除效果最好。李铁龙等^[9]利用液相还原法分别制备了纳米FeO、纳米Fe/Ni及纳米Fe/Cu粒子,其中纳米Fe/Cu粒子对 NO_3^- -N的去除效果最好。相关的科研人员也考察了不同DO、光照、温度等因素对地下水中 NO_3^- -N去除的影响^[10-12]。

凹凸棒土理想结构式是 $[\text{Mg}_5][\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,属于含水富镁铝硅酸盐纤维状黏土矿物^[13],直径一般为20~50 nm,长几百纳米至几微米,是天然的纳米材料。凹凸棒土内部具有发育的微孔孔道,其成分、形态、结构、物理化学性质都比较特殊。凹凸棒土的吸附性与比表面积成正相关,将其进行酸改性或热活化均可增大比表面积。酸改性可使凹凸棒土的八面体层不断溶解,进而提高矿物的微孔隙及微孔比表面积,增强凹凸棒土的吸附性能^[14]。热改性可使凹凸棒土内部的有机质及其部分矿物质分解,孔道变得疏松,孔隙容积和比表面积增加,其吸附性随之增强^[15]。

基于对凹凸棒土的独特结构和吸附性能的认识,许多学者将凹凸棒土作为吸附剂进行了深入的研究^[16-19]。王金明等^[16-17]分别用酸、微波加热等方法对凹凸棒土进行改性,用于吸附核素 Sr^{2+} 、苯酚。Sanchez等^[18-19]对凹凸棒土进行改性,并对改性后的吸附性能进行研究。总体而言,凹凸棒土具有结构独特和吸附性能良好的优点,已经取得的成果表明凹凸棒土是一种优良的水处理吸附剂,特别是经过改性后的凹凸棒土吸附性能更佳。

本研究以改性凹凸棒土为载体,采用液相还原法制备改性凹凸棒土/纳米铁复合材料(以下简称复合材料),其优点在于一方面增大了纳米铁与 NO_3^- -N接触的比表面积,另一方面防止纳米铁颗粒成团,提高反应效果。模拟地下水环境时,研究复合材料去除 NO_3^- -N的效果及脱氮产物变化情况,并分析DO、光照、温度等环境因素对复合材料去除地下水中 NO_3^- -N的影响,以期复合材料应用于 NO_3^- -N污染地下水实际工程修复中提供理论依据与技术支持。

1 试验材料与仪器

1.1 试验材料

实验所用凹凸棒土由江苏玖川纳米材料科技发展有限公司提供。硝酸钾、亚硝酸钠、氢氧化钠、硫酸锌、碘化钾、碘化汞、酒石酸钾钠、硼氢化钠、无水乙醇、氨基磺酸、4-氨基苯磺酰胺、N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐、六水合氯化铁、六偏磷酸钠等均为分析纯,实验用水为脱氧去离子水。

1.2 试验仪器

万分之一电子天平(美国DENVER, TP-21);低速台式离心机(上海安亭科学, TDL-40B);紫外可见分光光度计(日本岛津, UV2600);电热鼓风干燥箱(上海博迅实业, BGZ-240);多参数分析仪(上海雷磁, DZB-718);水浴恒温振荡器(江苏金坛普天, SHY-2A);冷冻干燥机(美国GOLD SIM, FD5-3B)。

1.3 改性凹凸棒土、纳米铁和复合材料的制备方法

1.3.1 凹凸棒土的提纯

凹凸棒土研磨过200目筛后,将凹凸棒土配成悬浮液,在悬浮液中加入六偏磷酸钠作为分散剂^[20-21],磁力搅拌,50℃下超声波处理后静置,取上层乳白色悬浮液离心处理,将离心后的沉淀物在105℃条件下干燥6 h后研磨过200目筛,得到提纯后凹凸棒土。

1.3.2 凹凸棒土的酸改性

相关研究采用不同浓度的盐酸对凹凸棒土进行酸处理^[22-23]。本试验优化后采用浓度为1 mol/L的盐酸对提纯后凹凸棒土酸改性,凹凸棒土与盐酸的固液比为1:10。磁力搅拌,50℃超声波处理,离心过滤,离心后的沉淀物采用去离子水洗涤,洗涤至中性,然后将所得沉淀物在105℃条件下干燥并过200目筛,得到粒径不大于200目的酸改性凹凸棒土。

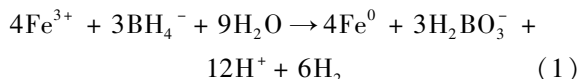
1.3.3 凹凸棒土的热改性

相关研究表明对凹凸棒土进行热活化改性时不宜超过500℃,且活化时间3 h较为合适^[24-25]。因此,本试验对提纯后的凹凸棒土进行热改性时,焙烧温度设置为100~500℃,焙烧时间3 h,冷却后,过

200 目筛,得到粒径不大于 200 目的热改性凹凸棒土。

1.3.4 复合材料和纳米铁的制备

复合材料和纳米铁均采用液相还原法制备,参考相关文献^[26-27],称取 2 g 纯化改性凹凸棒土,用 50 mL 的去离子水和乙醇混合溶液(体积比 4 : 1)溶解,按质量比为 1 : 10、1 : 5、1 : 3、1 : 2、1 : 1 加入六水合氯化铁,搅拌 2 h;并向其中滴加 100 mL 一定浓度的 KBH_4 溶液,滴加速度控制在 0.2 mL/s 左右,反应完毕后继续搅拌 1 h,保证 KBH_4 与 Fe^{3+} 充分反应,反应见式(1),整个试验过程均在氩气保护下进行。



反应结束后,离心过滤,所得沉淀物用乙醇洗涤 3 ~ 4 次,再真空过滤干燥。纳米铁在相同条件下制备,但不加纯化改性的凹凸棒土。复合材料和纳米铁均储存于密封棕色玻璃瓶(通氩气除氧)。

1.4 试验方法

试验中用锡纸包覆反应离心管,避免光照,以模拟地下水的黑暗环境;向反应溶液中通氩气,去除反应溶液中的 DO 以模拟地下水 DO 环境。

1.4.1 改性凹凸棒土选择试验

试验均在 50 mL 离心管中进行,将 50 mg 的原凹凸棒土、提纯凹凸棒土、酸改性凹凸棒土、热改性凹凸棒土(设置的不同焙烧温度:100℃、200℃、250℃、270℃、300℃、400℃、500℃,均焙烧 3 h)分别加入 25 mL、20 mg/L 的 NO_3^- -N 模拟水样中,用封口膜将管口密封,置于 15℃ 恒温振荡器,振荡强度为 160 r/min,每组做平行试验。每隔一段时间,取出离心管,离心过滤,测定样品中 NO_3^- -N。

1.4.2 复合材料制备试验

将 50 mg、不同质量比的复合材料放入 50 mL 离心管,分别加入 25 mL、20 mg/L 的 NO_3^- -N 模拟水样,用封口膜将管口密封,置于 15℃ 恒温振荡器,振荡强度为 160 r/min,每组做平行试验。反应 6 h 后,取出离心管,离心过滤,测定样品中 NO_3^- -N。

1.4.3 不同材料去除地下水 NO_3^- -N 对比试验

试验均在 50 mL 离心管中进行,将 50 mg 的改性凹凸棒土、纳米铁、复合材料分别加入 25 mL、20 mg/L 的 NO_3^- -N 模拟水样中,用封口膜将管口密封,置于 15℃ 恒温振荡器中反应,振荡强度为 160 r/min,每组做平行试验。每隔一段时间,取出离心管,测定反应 pH 值,然后离心过滤,测定样品中“三氮”变化情况。

1.4.4 不同环境因素对复合材料去除地下水 NO_3^- -N 的影响试验

设置 3 组对比试验,分别考察 DO、光照、温度这 3 种因素对复合材料去除 NO_3^- -N 的影响。向 3 组编号不同的 50 mL 离心管中加入 25 mL、20 mg/L 的 NO_3^- -N 的模拟水样,控制不同的反应条件:模拟地下水环境(DO 质量浓度约 0.3 mg/L)和实验室纯水环境(DO 质量浓度约 9.0 mg/L),模拟地下水黑暗环境和实验室自然光照环境,模拟一般地下水温度(15℃)和实验室温度(25℃)。分别投加 50 mg 复合材料后用封口膜将管口密封,置于恒温振荡器中,振荡强度为 160 r/min,所有实验均不调 pH 值。每组做平行试验,每隔一段时间,取出离心管,离心过滤,测样品中“三氮”变化情况。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的制备及性能

2.1.1 凹凸棒土改性条件的确定

如图 1 所示,在原凹凸棒土、提纯后凹凸棒土、酸改性凹凸棒土作用下,反应 12 h 后体系中的 NO_3^- -N 质量浓度分别降低了约 3%、5%、5.5%,且均无 NH_4^+ -N 生成;与原凹凸棒土相比,改性后凹凸棒土对 NO_3^- -N 的去除能力有一定的增强,但不明显。

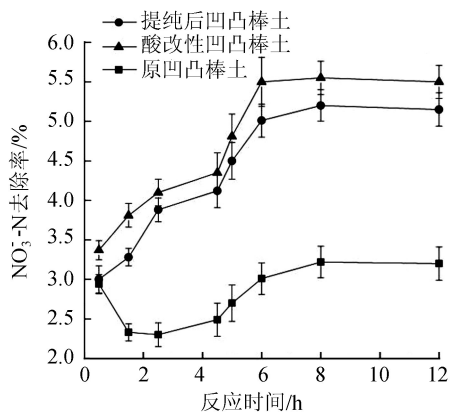


图 1 3 种改性条件下凹凸棒土对 NO_3^- -N 去除率

基于此,研究了热活化凹凸棒土对 NO_3^- -N 的去除效果,试验设置了不同焙烧温度:100℃、200℃、250℃、270℃、300℃、400℃、500℃,均焙烧 3 h,研究焙烧温度对凹凸棒土吸附 NO_3^- -N 的影响。如图 2 所示,随着焙烧温度的升高,凹凸棒土对 NO_3^- -N 的吸附呈现出先升高再降低的趋势,说明了凹凸棒土的比表面积随焙烧温度的升高会出现先增加后减小的趋势,这同 Wang 等^[24-25]的研究结论是一致的。

进而研究了热活化凹凸棒土(焙烧温度 270℃,焙烧时间 3 h)与原凹凸棒土、提纯后凹凸棒土、酸改性凹凸棒土对地下水中 NO_3^- -N 的去除效果对比。

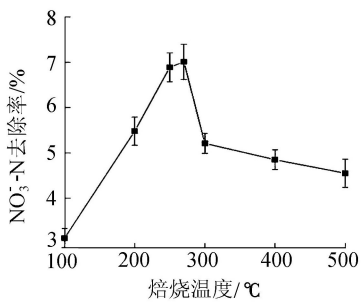


图2 不同焙烧温度下凹凸棒土对 NO₃-N 的吸附性能

如图3所示,反应12h后,热活化凹凸棒土对 NO₃-N 的吸附性能较好,去除率约为7%。

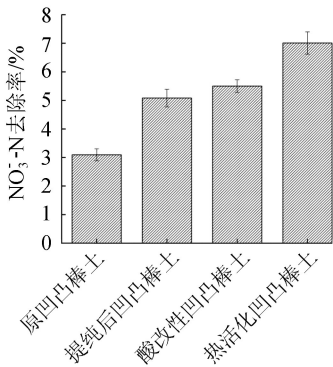


图3 4种改性条件下凹凸棒土对 NO₃-N 去除率

综上,本研究选用的凹凸棒土采用先提纯,后热活化的方式进行改性,热活化条件:焙烧温度270℃,焙烧时间3h。

2.1.2 复合材料制备方案的确定

分别制备凹凸棒土与六水合氯化铁质量比为1:10、1:5、1:3、1:2、1:1的复合材料。如图4所示,改性凹凸棒土与六水合氯化铁质量比大于1:3时,制备的复合材料对 NO₃-N 去除效果有下降趋势;当质量比为1:5时,NO₃-N 去除速率最快,6h将80%以上 NO₃-N 去除。基于此,制备复合材料时,凹凸棒土与六水合氯化铁最佳质量比为1:5。

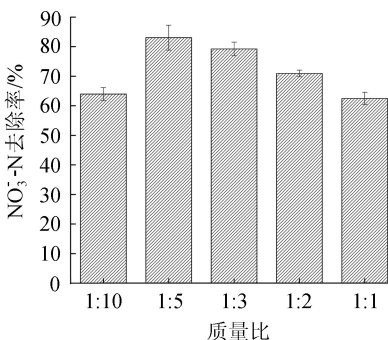


图4 不同质量比下复合材料对 NO₃-N 去除率

2.1.3 不同材料去除 NO₃-N 效果研究

由实验可知,制备的复合材料分散性较好,反应6h后复合材料仍为黑色;而仅加入纳米铁的反应溶

液变为黄色,说明纳米铁在该体系下稳定性差,在 DO 质量浓度较低的情况下也容易被氧化。如图5所示,反应6h后,改性凹凸棒土对 NO₃-N 去除率维持在7%左右;单独纳米铁对 NO₃-N 去除率维持在15%左右,其中约90%以上的 NO₃-N 转变为 NH₄⁺-N;复合材料对 NO₃-N 去除率维持在83%左右,其中约72%左右的 NO₃-N 转变为 NH₄⁺-N。因此,复合材料相对于单独的纳米铁,其对 NO₃-N 的去除效果有较大的提高,且 NH₄⁺-N 的转化率降低。

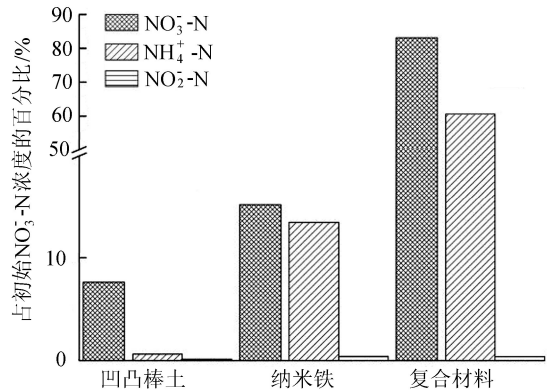


图5 不同材料下“三氮”变化情况

2.1.4 复合材料去除 NO₃-N 过程中 pH 值变化

如图6所示,复合材料去除 NO₃-N 过程中,反应开始时,复合材料迅速与 NO₃-N 作用,产生大量的 OH⁻,导致体系 pH 值急剧升高;随着 Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 沉淀不断生成,OH⁻ 不断被消耗,体系 pH 值维持在一定范围。反应4h后,pH 值维持在9~9.5之间,有利于 Fe²⁺ 沉淀,从而降低溶解性铁溶解造成的二次污染,这与 Huang 等^[28-29]的研究结果是一致的。

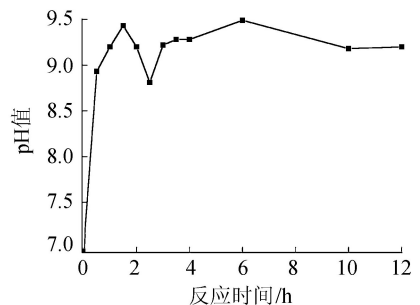


图6 反应过程中溶液 pH 值变化

2.2 地下水环境因素对复合材料去除 NO₃-N 的影响

2.2.1 DO 对复合材料去除 NO₃-N 的影响

为考察地下水环境 DO 质量浓度对复合材料去除地下水 NO₃-N 的影响,实验分别在厌氧条件(DO 质量浓度约 0.3 mg/L)和好氧条件(DO 质量浓度约 9.0 mg/L)下进行,仍采用锡纸包覆离心管模拟黑暗条件。

复合材料对地下水中 NO₃-N 去除效果如

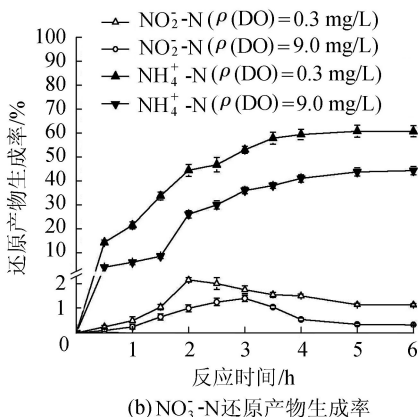
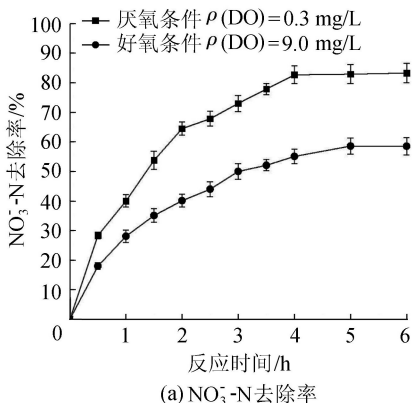
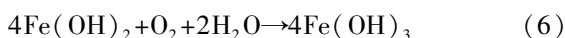
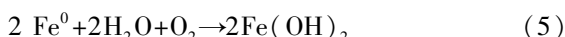
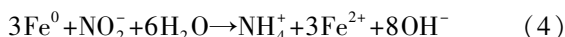
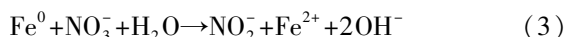
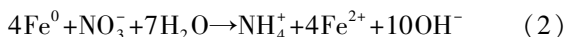


图 7 DO 对 NO₃⁻-N 去除率及其还原产物生成率的影响

图 7(a) 所示, 厌氧条件及好氧条件下, 复合材料去除 NO₃⁻-N 的变化趋势是一致的, 但厌氧条件下, NO₃⁻-N 的去除率明显高于好氧条件, 反应 6 h 后, NO₃⁻-N 去除率分别为 83.3% 和 58.5%; 好氧条件下 NO₃⁻-N 的去除率低于厌氧条件, 原因是氧气存在时, 复合材料优先选择氧而不是 NO₃⁻-N 作为电子受体, 生成的铁沉淀物覆在复合材料的反应位点导致 NO₃⁻-N 去除率较低^[30]。

DO 不仅影响复合材料对 NO₃⁻-N 的去除率, 对脱氮产物也有一定影响。如图 7(b) 所示, 厌氧条件与好氧条件下, 整个反应过程中, NO₂⁻-N 产量极低, 反应 6 h 后, 生成率分别为 1.14% 和 0.33%, 这可能是由于复合材料与 NO₃⁻-N 生成的 NO₂⁻-N 迅速反应转化为 NH₄⁺-N, 因此反应过程中未出现大量的 NO₂⁻-N 积累, 主要反应见式(2)~(4)。厌氧条件与好氧条件下, NH₄⁺-N 生成量均呈上升趋势, 反应 6 h 后, NH₄⁺-N 生成率分别为 60.7% 和 44.3%, 模拟地下水 DO 环境有利于 NH₄⁺-N 生成。反应初期(约 1.5 h 内), 好氧条件下, NH₄⁺-N 产率较低, 因为好氧环境下复合材料优先选择有氧气参与的氧化还原, 主要反应见式(5)~(6), 待体系中氧气消耗殆尽, 再选择与 NO₃⁻-N 反应, 主要反应见式(2)~(4)。反应 6 h 后,

厌氧、好氧条件下 TN 去除率分别是 20.2%、14.1%。



2.2.2 光照对复合材料去除 NO₃⁻-N 的影响

为考察地下水黑暗环境对复合材料去除 NO₃⁻-N 的影响, 对比研究了光照环境和黑暗环境下复合材料对 NO₃⁻-N 去除效果。如图 8(a) 所示, 在光照环境与黑暗环境下, 复合材料去除地下 NO₃⁻-N 的趋势及去除速率基本一致, 反应 6 h 后二者去除率分别是 83.1%、81.2%。

如图 8(b) 所示, 黑暗或光照环境对 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 的生成量均无显著影响。从整个反应来看, 尽管 NO₂⁻-N 产量较低, 但黑暗条件下, NO₂⁻-N 产量比光照条件下略高, 可能是体系中生成的一部分 NO₂⁻ 因光照而分解^[31]; 反应过程中, 该部分 NO₂⁻ 未能与纳米铁反应转化为 NH₄⁺, 也导致了光照条件下 NH₄⁺-N 生成率略低于黑暗条件。反应 6 h 后, NH₄⁺-N 的生成率分别是 60.7%、60.3%, 这也间接证明该反应体系下, NO₂⁻ 光解不是主要反应。反应 6 h 后,

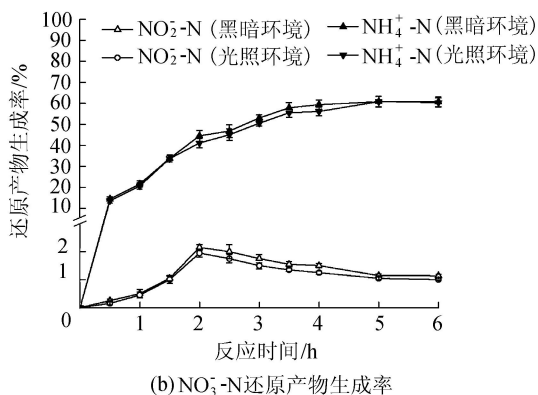
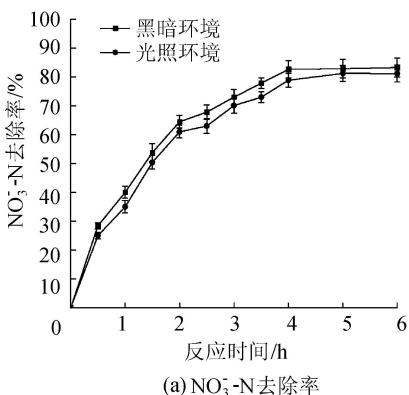


图 8 光照对 NO₃⁻-N 去除率及其还原产物生成率的影响

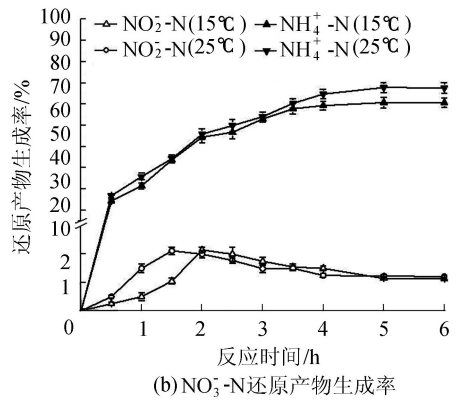
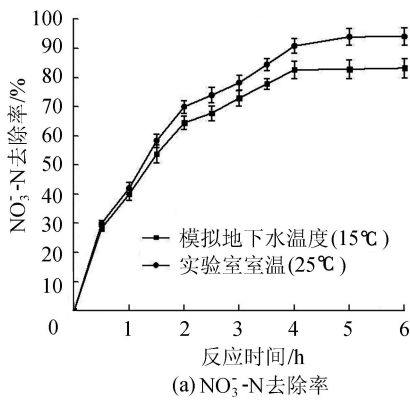


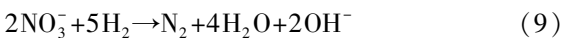
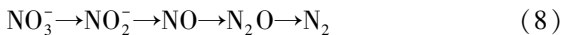
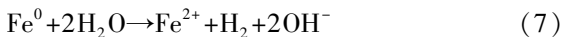
图9 温度对 NO₃⁻-N 去除率及其还原产物生成率的影响

黑暗、光照条件 TN 去除率均在 20% 左右。

2.2.3 温度对复合材料去除 NO₃⁻-N 的影响

温度是影响化学反应的一个重要因素。如图 9(a) 所示,在一般地下水温度(15°C)和实验室温度(25°C)时,复合材料对地下水 NO₃⁻-N 的去除趋势基本一致,但反应 6 h 后二者去除率分别为 83.3% 和 94.1%。温度升高,有利于复合材料对地下水 NO₃⁻-N 的去除,这可能是由于高温更易于克服反应的能垒^[32],加快复合材料与 NO₃⁻-N 反应速率。

如图 9(b) 所示,15°C 和 25°C 2 种温度环境下,NO₂⁻-N 转化率均呈先升高后下降的趋势,NO₂⁻-N 产量仍然较低,反应 6 h 后,生成率分别是 1.14% 和 1.21%。从整个反应来看,15°C 时 NH₄⁺-N 生成量低于 25°C 时 NH₄⁺-N 生成量,这是由于 NH₄⁺-N 的生成量主要取决于吸附到复合材料表面的 NO₃⁻-N 的量,低温不仅限制 NO₃⁻-N 向复合材料的扩散过程,还限制整个反应体系内化学还原速率^[33]。反应 6 h 后,15°C 和 25°C 2 种温度环境下,TN 去除率分别是 20.2%、25.2%。体系中 TN 的减少,表明在氧化还原过程中生成了一些其他的含氮中间产物,如 NO、N₂O、N₂ 等,主要反应见式(7)~(9)^[34-35]。



3 结论

本研究确立复合材料的制备方案,考察了复合材料稳定性及其对 NO₃⁻-N 的去除效果,阐明了地下水环境因素(DO、温度、光照)对复合材料去除 NO₃⁻-N 的影响,得出以下主要结论:

a. 确立凹凸棒土改性条件、凹凸棒土与六水合氯化铁最佳质量比等关键试验参数,优化了复合材料制备方案;复合材料较单独纳米铁稳定性好,不易凝聚成团,不容易被氧化。

b. 模拟地下水环境下,3 种材料去除 NO₃⁻-N 的反应活性顺序为:复合材料>纳米铁>改性凹凸棒土;复合材料去除 NO₃⁻-N 的试验中,产物主要是 NH₄⁺-N,且 NH₄⁺-N 的转化率较单独纳米铁低,几乎没有 NO₂⁻-N 生成。

c. DO、温度对复合材料去除地下水 NO₃⁻-N 的影响较大。模拟地下水 DO 环境和实验室纯水 DO 环境,反应 6 h 后,二种条件下 NO₃⁻-N 去除率相差近 24.8%,NH₄⁺-N 生成率相差近 16.4%,TN 去除率相差近 6.1%;模拟一般地下水温度(15°C)和实验室温度(25°C),反应 6 h 后,二者 NO₃⁻-N 去除率相差近 10.8%,NH₄⁺-N 生成率相差 7.1%,TN 去除率相差近 5.0%。

d. 模拟地下水黑暗环境和实验室光照环境,整个反应过程,二者 NO₃⁻-N 的去除率及 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 的生成量均无明显差异。

参考文献:

- [1] RIVETT M O, BUSS S R, MORGAN P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes [J]. *Water Research*, 2008, 42(16): 4215-4232.
- [2] KAPOOR A, VIRARAGHAVAN T. Nitrate removal from drinking water-review [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(4): 371-380.
- [3] CHO D W, SONG H, SCHWARTZ F W, et al. The role of magnetite nanoparticles in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2015, 125(5): 41-49.
- [4] LIN Xiu rong, CAO Lixiang, XIONG Jian, et al. Interactions of denitrifying bacteria, actinomycetes, and fungi on nitrate removal in mix-culturing systems [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2012, 223(6): 2995-3007.
- [5] SCHMIDT C A, CLARK M W. Efficacy of a denitrification wall to treat continuously high nitrate loads [J]. *Ecological Engineering*, 2012, 42(3): 203-211.

- [6] WESTERHOFF P, JAMES J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1818-1830.
- [7] BUROW K R, NOLAN B T, RUPERT M G, et al. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 4988-4997.
- [8] ZHANG Huan, JIN Zhaohui, 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(s1): 345-349.
- [9] 李铁龙, 孙丽莉, 金朝晖, 等. 纳米铁系双金属复合材料还原水中硝酸盐氮[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2009, 39(2): 362-367. (LI Tielong, SUN Lili, JIN Zhaohui, et al. Nitrate reduction in water by iron-system bimetallic nanoparticles [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2009, 39(2): 362-367. (in Chinese))
- [10] GMEZA M, HONTORIA E, GONZALEZ-LOPEZ J. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 90(3): 267-278.
- [11] 王玉焕, 廉新颖, 李秀金, 等. 地下水环境因素对包覆型纳米铁降解 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的影响 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11): 1367-1372. (WANG Yuhuan, LIAN Xinying, LI Xiujin, et al. Effects of groundwater environmental factors on $\text{NO}_3\text{-N}$ reduction using coated nano iron [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11): 1367-1372. (in Chinese))
- [12] FATEMINIA F S, FALAMAKI C. Zero valent nano-sized iron clinoptilolite modified with zero valent copper for reductive nitrate removal [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2013, 91(4): 304-310.
- [13] 仰榴青. 国产凹凸棒土的研究 [J]. *江苏理工大学学报*, 1995, 16(1): 55-60. (YANG Liuqing. Study on chinese attapulgites [J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology*, 1995, 16(1): 55-60. (in Chinese))
- [14] 张秀丽, 王明珊, 廖立兵. 凹凸棒石吸附地下水中氨氮的实验研究 [J]. *非金属矿*, 2010, 33(6): 64-67. (ZHANG Xiuli, WANG Mingshan, LIAO Libing. Experimental research on adsorption of ammonium nitrogen from groundwater by using attapulgite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, 33(6): 64-67. (in Chinese))
- [15] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1406-1410. (CHEN Tianhu, WANG Jian, QING Chengsong, et al. Effect of heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(11): 1406-1410. (in Chinese))
- [16] 王金明, 易发成. 改性凹凸棒石对模拟核素 Sr^{2+} 的吸附性能的研究 [J]. *水处理技术*, 2006, 32(10): 207-214. (WANG Jinming, YI Facheng. Studies on adsorption capacity of modified attapulgite to simulated nuclide strontium [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(10): 207-214. (in Chinese))
- [17] 齐治国, 史高峰, 白利民. 微波改性凹凸棒石黏土对废水中苯酚的吸附研究 [J]. *非金属矿*, 2007, 30(4): 56-59. (QI Zhiguo, SHI Gaofeng, BAI Limin. Study on absorption of phenol in wastewater by microwave modified attapulgite clay [J]. *Non-Metallic Mines*, 2007, 30(4): 56-59. (in Chinese))
- [18] SANCHEZ M J, RODRIGUEZ-CRUZ M S, ANDRADES M S, et al. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(3-4): 216-228.
- [19] VICO L I, ACEBAL S G. Some aspects about the adsorption of quinoline on fibrous silicates and patagonian saponite [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33(2): 142-148.
- [20] 金叶玲, 陈静, 钱运华, 等. 超声水热法制备高纯超细凹凸棒石黏土 [J]. *非金属矿*, 2005, 28(3): 42-44. (JIN Yeling, CHEN Jing, QIAN Yunhua, et al. Preparing ultrafine & pure attapulgite clay by ultrasonic water-heat method [J]. *Non-Metallic Mines*, 2005, 28(3): 42-44. (in Chinese))
- [21] 刘蓉, 胡盛, 杨眉. 六偏磷酸钠提纯凹凸棒石的试验研究 [J]. *非金属矿*, 2010, 33(3): 39-41. (LIU Rong, HU Sheng, YANG Mei. Study on purification of attapulgite by sodium hexametaphosphate [J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, 33(3): 39-41. (in Chinese))
- [22] BARRIOS M S, GONZALEZ L V, RODRIGUEZ M A, et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties [J]. *Applied Clay Science*, 1995, 10(3): 247-258.
- [23] FRINI-SRASRA N, SRASRA E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions [J]. *Desalination*, 2010, 250(1): 26-34.
- [24] WANG Wenji, CHEN Hao, WANG Aiqin. Adsorption characteristic of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(2): 157-164.
- [25] 郑建东, 常彬彬, 吴霖生. 高温改性凹凸棒石对 Cr(VI) 的吸附研究 [J]. *化工新型材料*, 2012, 40(12): 76-78. (ZHENG Jiandong, CHANG Binbin, WU Linsheng. Study on adsorption of Cr^{6+} in solution with attapulgite clay modified at high temperature [J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(12): 76-78. (in Chinese))

- [26] SHI Lina, ZHANG Xin, CHEN Zuliang. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Water Research, 2011, 45(2): 886-892.
- [27] FU Rongbing, YANG Yingpin, XU Zhen, et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI) [J]. Chemosphere, 2015, 138: 726-734.
- [28] HUANG C P, WANG H W, CHIU P C. Nitrate reduction by metallic iron [J]. Water Research, 1998, 32(8): 2257-2264.
- [29] YANG G C, LEE H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways [J]. Water Research, 2005, 39(5): 884-894.
- [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.
- [31] 李培峰, 李文帅, 刘春颖, 等. 水体中亚硝酸盐的光降解[J]. 环境化学, 2011, 30(11): 1883-1888. (LI Peifeng, LI Wenshuai, LIU Chunying, et al. The photodecomposition of nitrite in water [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11): 1883-1888. (in Chinese))
- [32] 李铁龙, 刘海水, 金朝晖, 等. 纳米铁去除水中硝酸盐氮的批实验[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(2): 264-268. (LI Tielong, LIU Haishui, JIN Zhaohui, et al. Batch experiment on reduction of nitrate in water by nanoscale zero valent iron particles [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2006, 36(2): 264-268. (in Chinese))
- [33] 廖娣劫, 杨琦, 尚海涛. 纳米铁去除水中硝酸盐的动力学研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 985-989. (LIAO Dijie, YANG Qi, SHANG Haitao, et al. Kinetics of removing nitrate by nanoscale zero-valent iron [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(6): 985-989. (in Chinese))
- [34] JIANG Zhenmao, LV Lu, ZHANG Weiming, et al. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups [J]. Water Research, 2011, 45(6): 2191-2198.
- [35] LIU H B, CHEN T H, CHANG D Y, et al. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 205-211.

(收稿日期:2016-04-23 编辑:王芳)

欢迎订阅《水资源保护》杂志

中国科学引文数据库来源期刊 中国科技核心期刊

RCCSE 中国核心学术期刊 中国高校优秀科技期刊 江苏十佳精品科技期刊

ISSN 1004-6933 CN 32-1356/TV

《水资源保护》是由河海大学和中国水利学会环境水利专业委员会联合主办的科技期刊。本刊针对我国水资源短缺、水环境污染、水生态恶化等突出问题,探讨水资源管理、水环境治理、水生态修复等理论和技术,主要栏目有水资源、水环境、水生态,并根据需要开设“特约专家论坛”“水事观察”等栏目。

《水资源保护》是中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊、中国科技核心期刊、RCCSE 中国核心学术期刊,已被美国化学文摘(CA)数据库、美国《剑桥科学文摘》(CSA)数据库、波兰哥白尼索引(IC)数据库等收录和引用,长期以来一直都是水利界和环保部门备受关注的重点期刊,2012年、2014年连续被教育部科技司授予“中国高校特色科技期刊”称号;2016年被中国高校科技期刊研究会评为“中国高校优秀科技期刊”,被江苏省科技期刊学会评为“十佳精品期刊”。

《水资源保护》主要读者对象为全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理人员以及大专院校师生,邮发代号:28-298,双月刊,96页,20元/期,全年共计120元,每逢单月20日出版。可向当地邮局订阅,若无法从邮局订阅,亦可在本刊网站下载征订单。

编辑部地址:南京市西康路1号

邮政编码:210098

电话/传真:(025)83786642

E-mail:bh1985@vip.163.com; bh@hhu.edu.cn

http://www.hehaiqikan.cn/szybh/ch/index.aspx