

DOI: 10.3969/j.issn.1004-6933.2013.06.014

零价铁去除地下水硝酸盐的影响因素

何 珊¹, 张永祥¹, 唐超群¹, 王慧峰²

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124; 2. 北京市朝阳区水务局, 北京 100123)

摘要:通过静态试验考察零价铁去除地下水硝酸盐的影响因素。结果表明:酸洗预处理可有效提高铁屑对 NO_3^- -N 的去除效果; NO_3^- -N 初始质量浓度增加, NO_3^- -N 去除率下降,平均去除速率升高;铁碳比为 1:2 时,反应结束时 NO_3^- -N 质量浓度最低,且活性炭可吸附反应产物 NH_4^+ -N,降低反应产生的碱度;实际地下水去除 NO_3^- -N 效果显著,试验结束时 pH 维持在 10 以下,其共存离子对 pH 值的变化有一定缓冲作用。

关键词:零价铁;地下水;硝酸盐;影响因素

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2013)06-0070-05

Factors in using zero-valent iron to remove nitrate in groundwater

HE Shan¹, ZHANG Yongxiang¹, TANG Chaoqun¹, WANG Huifeng²

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. Water Service Bureau of Chaoyang District of Beijing City, Beijing 100123, China)

Abstract: Factors in using zero-valent iron to remove nitrate in groundwater were studied through static experiments. The results show that pickling pretreatment can effectively improve the removal effect of NO_3^- -N. The removal rate of NO_3^- -N declined and the average removal rate of NO_3^- -N increased when the initial concentration of NO_3^- -N increased. The concentration of NO_3^- -N was at its lowest at the end of the reaction when the ratio of Fe⁰/C was 1:2, and activated carbon could adsorb the reaction product NH_4^+ -N, which reduced the alkalinity of reaction. The effect of NO_3^- -N reduction in actual groundwater was significant; the pH value was below 10 when the experiment was finished, and coexisting ions had a certain buffering effect on the change of the pH value.

Key words: zero-valent iron; groundwater; nitrate; influencing factors

地下水较之地表水污染程度小,纯度较高,已成为世界各地饮用水主要来源。硝酸盐污染是地下水污染中最常见的,已逐渐成为一个世界性的环境问题。 NO_3^- -N 主要来源于居民生活污水、工业废水、污水灌溉、氮肥施用、畜禽粪便淋滤下渗以及大气氮氧化物干湿沉降等^[1-2]。世界卫生组织规定饮用水中 NO_3^- -N 质量浓度不超过 10 mg/L,推荐标准为 5 mg/L。然而不少地区的地下水 NO_3^- -N 质量浓度达到 100 mg/L,甚至高于 200 mg/L^[3-4]。目前,地下水硝酸盐修复技术分为生物、物理化学和化学等 3 种

修复技术^[5-6]。生物修复技术是利用生物反硝化去除硝酸盐,需加入一定量的有机基质,但有机基质过多或过少都影响处理效果,不易控制;物理化学修复技术包括离子交换、反渗透、电渗析等,能耗较大,运行费用高;相比之下,化学修复技术具有经济、高效、无二次污染的优点。零价铁的化学还原法近年来成为研究的热点。笔者就零价铁的不同预处理方法、铁碳比、 CO_3^{2-} 质量浓度等因素对于零价铁去除硝酸盐的效果影响开展了研究,以期为实际地下水硝酸盐的原位修复提供技术支持和理论依据。

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212003)

作者简介:何珊(1989—),女,硕士研究生,研究方向为地下水污染控制。E-mail:gpshts@163.com

1 试验部分

1.1 试验材料

试验所用试剂如无特别说明,均为分析纯。试验用铸铁屑购于北京,粒径 1~5 mm。活性炭粒径为 2~3 mm。硝酸盐溶液均以蒸馏水中加入硝酸钾配制。地下水取自中国地质大学自备井, pH = 7.98, 常量离子质量浓度为: $\rho(K^+) = 1.745 \text{ mg/L}$, $\rho(Na^+) = 17.43 \text{ mg/L}$, $\rho(Ca^{2+}) = 60.84 \text{ mg/L}$, $\rho(Mg^{2+}) = 34.42 \text{ mg/L}$, $\rho(Fe^{2+}) = 0$, $\rho(Fe^{3+}) = 0.0102 \text{ mg/L}$, $\rho(Cl^-) = 47.92 \text{ mg/L}$, $\rho(NO_3^-) = 10.72 \text{ mg/L}$, $\rho(SO_4^{2-}) = 66.41 \text{ mg/L}$, $\rho(F^-) = 0.59 \text{ mg/L}$ 。

配制好初始液后取 100 mL 倒入 250 mL 的带塞锥形瓶中,加入铁屑及其他添加物后迅速塞紧塞子,将反应体系放于震荡箱中,在 28°C 下以 200 r/min 恒温振荡,使溶液与反应物充分接触。改变铁屑预处理方式、原水 pH 值、初始 NO_3^- -N 质量浓度、原水 CO_3^{2-} 质量浓度、铁碳比等条件,在 1 h、2 h、4 h、6 h、8 h 后取样测定其 NO_3^- -N, 研究不同因素对溶液中 NO_3^- -N 的处理效果,并用实际地下水配置一定浓度的硝酸盐溶液,与相同条件下蒸馏水配置的硝酸盐溶液作 NO_3^- -N 去除效果的对比分析。

1.2 分析方法

NO_3^- -N 采用麝香草酚分光光度法测试; NO_2^- -N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测试; NH_4^+ -N 采用纳氏试剂分光光度法; pH 采用精密型酸度计(上海雷磁 PHSJ-3F 型)测量。

2 结果与讨论

2.1 铁屑预处理对脱氮效果的影响

铁屑表面易形成致密的氧化膜,从而抑制铁屑与硝酸盐的作用,影响 NO_3^- -N 的去除效果。因此需要对铁屑进行预处理,提高其对 NO_3^- -N 的去除率。分取两组铁屑,一组用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 30 min 后,用去离子水反复冲洗,直至浸出液的 pH 为中性为止,在 N_2 保护下烘干备用;另一组铁屑用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 5 h 去除铁屑表面油污,用去离子水反复冲洗,再用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液浸泡至不再产生气泡,用去离子水冲洗至浸出液的 pH 为中性为止,并在 N_2 保护下烘干备用。在初始 NO_3^- -N 为 30 mg/L 条件下,分别投加未处理铁屑、酸预处理铁屑、酸碱预处理铁屑 10 g 进行对比试验,脱氮效果如图 1 所示。

未经过预处理的铁屑,在试验的初始阶段对于 NO_3^- -N 的平均去除速率低于经过预处理的。反应结

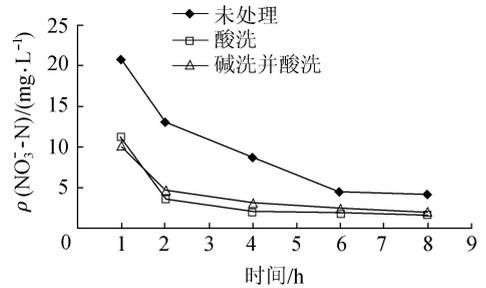


图 1 铁屑预处理对脱氮效果的影响

束后,未预处理铁屑 NO_3^- -N 去除率低于经过预处理的铁屑。酸洗预处理和酸碱预处理的铁屑对于 NO_3^- -N 的去除动力学相近。这主要是因为预处理将铁屑表面油污和致密氧化膜去除了,增加了反应位。管清花等^[7]的研究表明,原铁经过预处理后有助于形成一些质地疏松的氧化物,其主要成分是 Fe_3O_4 , 为 Fe_2O_3 和 FeO 的混合氧化物。Lee 等^[8]的研究表明,混合氧化物的形成使得铁表面具有更多微孔隙,比表面积增大,可以提高污染物的吸附和降解。故也能一定程度提高 NO_3^- -N 的处理效果。本试验 8 h 反应结束后,测定未处理铁屑、酸洗铁屑、酸碱预处理铁屑 3 个锥形瓶的 NH_4^+ -N 质量浓度分别为: 16.25 mg/L、20.28 mg/L、18.93 mg/L; NO_2^- -N 难以检出;pH 值分别为 10.08、10.25、10.17。反应结束后产生的大量 NH_4^+ 与前人零价铁还原 NO_3^- 的主要产物为 NH_4^+ 的试验结果相同^[9-10]。由于 NH_4^+ 相比于 NO_3^- 易于被吸附,故零价铁与 NO_3^- 的反应是趋于一个有利的结果。反应结束后 pH 值较高,实际运用中可在后部添加锯末等缓释碳源,一方面其富含的纤维素水解酸化作用可中和反硝化产生的碱度;另一方面可作为异养反硝化菌的有机碳源,进一步去除残余的 NO_3^- -N。综合对 NO_3^- -N 的去除效果和经济性分析,选用酸预处理铁作为后续试验的反应介质。

2.2 pH 值对脱氮效果的影响

用 HCl 和 NaOH 配制 pH 值为 2、4、6、7、8、10, 质量浓度为 30 mg/L 的 NO_3^- -N 原水,各加入 10 g 酸预处理铁屑,试验结果如图 2 所示。由图 2 可见, pH 值越低,反应 1 h 后 NO_3^- -N 质量浓度越低,反应结束后 NO_3^- -N 的去除率越高。有研究^[9,11]表明, NO_3^- 还原是酸驱动过程, pH 值越低则体系中的 H^+ 质量浓度越大,越有利于铁表面的腐蚀释氢,可有效提高 NO_3^- 的还原速率,而且不易在铁屑表面形成钝化层,有利于脱氮的进行。Chen 等^[12]通过试验证明,当反应体系的 pH 分别控制在 4 和 8.5 时,对 NO_3^- -N 的去除率分别为 90% 和 15%。虽然 pH 值高的情况下 NO_3^- -N 去除率下降,但是仍保持在 85% 以

上,这是因为铁氮比较大,有充足的反应位与 NO_3^- 进行氧化还原反应。由于地下水环境为中性偏碱,实际运用中可加大铁屑投放量以保证 NO_3^- -N 的去除效果。

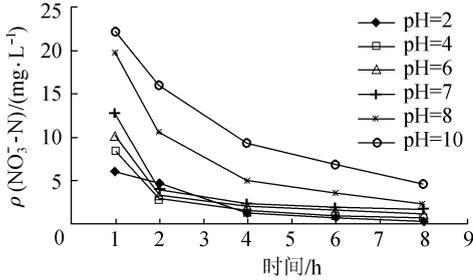


图2 pH 值对脱氮效果的影响

2.3 原水 NO_3^- -N 质量浓度对脱氮效果的影响

分别配制 NO_3^- -N 质量浓度为 10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、70 mg/L、90 mg/L 的溶液,由于上述试验在中性条件下铁屑也有较好的脱氮效果,且地下水中 pH 值变化幅度较小,故后续试验均不调节配水 pH 值,配水 pH 值在 6.9 ~ 7.3 之间,加铁量 10 g。原水 NO_3^- -N 质量浓度对脱氮效果的影响如图 3 所示。

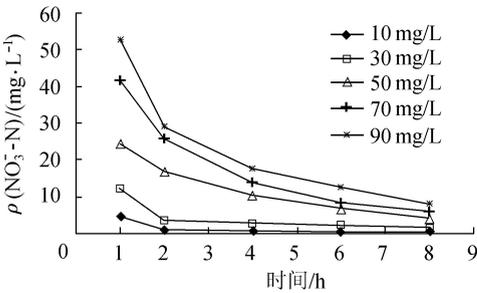


图3 原水 NO_3^- -N 质量浓度对脱氮效果的影响

随着反应时间的延长,各个梯次 NO_3^- -N 质量浓度下的 NO_3^- -N 去除率都在增加,并且存在着平均去除速率先快后慢的现象。这是因为在反应初始阶段,经过预处理以后的铁屑表面有较多的反应位可与 NO_3^- 进行氧化还原反应。随着反应的进行,铁屑表面逐渐形成了铁的氧化物,阻碍了 NO_3^- 与铁屑的接触,故反应平均速率降低。通过计算得出,初始 NO_3^- -N 质量浓度为 10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、70 mg/L、90 mg/L 时, NO_3^- -N 的去除率分别为 0.958、0.947、0.919、0.914、0.912。由图 3 可见,随着配水 NO_3^- -N 质量浓度的增加,去除率依次下降。计算 NO_3^- -N 平均去除速率可知,按初始 NO_3^- -N 质量浓度从低到高的顺序,1 h 内, NO_3^- -N 平均去除速率依次为 0.547 mg/(L·h)、1.783 mg/(L·h)、2.537 mg/(L·h)、2.815 mg/(L·h)、3.715 mg/(L·h); 8 h 内, NO_3^- -N 平均去除速率为 0.200 mg/(L·h)、0.355 mg/(L·h)、0.574 mg/(L·h)、0.800 mg/(L·h)、

1.026 mg/(L·h)。可以看出, NO_3^- -N 初始质量浓度越大, NO_3^- -N 平均去除速率越高。这是由于试验所用铁屑过量, NO_3^- -N 质量浓度越高,越能充分地接触铁屑上的反应位。

2.4 铁碳比对脱氮效果的影响

保持铁屑量为 5 g 不变,改变活性炭的量,使得铁碳比分别为 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1,配制 NO_3^- -N 质量浓度为 30 mg/L,试验结果见图 4。由图 4 可见,不同铁碳比对于 NO_3^- -N 还原影响不大。随着活性炭投加量的增加,对于 NO_3^- -N 去除率略有上升。反应结束后,铁碳比为 1:2 的 NO_3^- -N 质量浓度最低。活性炭的添加使其和铁构成了无数个微小的铁碳原电池,其中炭为阴极,铁为阳极,产生电场, NO_3^- 在电场的作用下向铁屑富集并被还原,因而提高了 NO_3^- 的去除效果^[5]。张增强等^[13]提出活性炭本身不与 NO_3^- 反应,其主要作用为组成原电池,脱氮反应主要是铁的还原作用,因此适量的活性炭就能形成足够的原电池,再加大活性炭用量不能提高 NO_3^- 的去除率,反而会造成浪费。

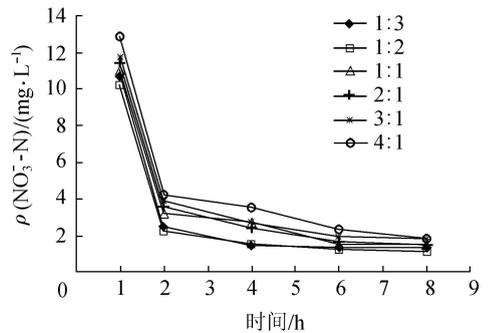


图4 铁碳比对脱氮效果的影响

反应 8 h 后,分别测定 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1 铁碳比下的溶液 NH_4^+ -N 质量浓度和 pH 值。对应的 NH_4^+ -N 质量浓度依次为:6.81 mg/L、7.73 mg/L、10.04 mg/L、11.54 mg/L、11.75 mg/L、12.63 mg/L; pH 值依次为:6.50、6.70、8.58、10.16、10.87、11.00。这表明活性炭可吸附反应产生的 NH_4^+ -N,实际运用中对于降低出水中的 NH_4^+ -N 质量浓度有很好的作用,并且能降低出水 pH 值,这可能是因为活性炭能够吸附 OH^- 。

2.5 CO_3^{2-} 对脱氮效果的影响

由于正常地下水中 CO_3^{2-} 质量浓度大于 5 mg/L,故用 Na_2CO_3 配制 CO_3^{2-} 质量浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L, NO_3^- -N 质量浓度均为 30 mg/L 的溶液,各加入 10 g 酸预处理铁屑,并与空白样作对比,试验结果如图 5 所示。随着 CO_3^{2-} 质量浓度的增加, NO_3^- -N 的去除率逐渐下降。

这是因为随着 CO_3^{2-} 质量浓度的增大,系统 pH 值增加,抑制了对 NO_3^- 的还原,并且 CO_3^{2-} 可在铁屑表面形成碳酸铁钝化层,对于脱氮有一定的阻碍作用。

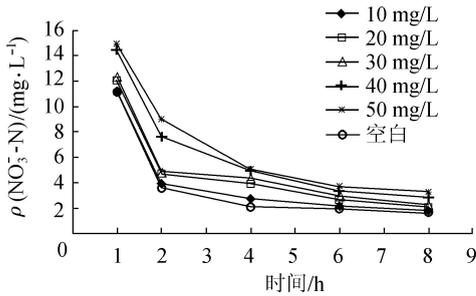


图5 CO_3^{2-} 质量浓度对脱氮效果的影响

2.6 其他地下水共存离子对脱氮效果的影响

实际地下水含有多种离子,它们的存在影响着脱氮的效果。取自中国地质大学的地下水含有本底 NO_3^- -N 质量浓度 10.72 mg/L,加入一定量硝酸钾使 NO_3^- -N 质量浓度为 40 mg/L,初始 pH 值为 7.98;另用蒸馏水配制 NO_3^- -N 质量浓度为 40 mg/L 的模拟配水,初始 pH 值为 6.95,加铁量 10 g,试验结果如图 6 所示。结果表明实际地下水脱氮效果低于模拟配水。这是由于实际地下水中的共存离子影响了脱氮进程。研究^[14]发现,溶液中共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对脱氮效果影响不大,而 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 的存在可明显降低 NO_3^- -N 的去除率。其中, SO_4^{2-} 可与 NO_3^- 争夺反应点位,而 HCO_3^- 存在可能使铁屑表面生成钝化膜影响 NO_3^- -N 的脱除。但是实际地下水 NO_3^- -N 最终去除率也达到 86%,去除效果显著,并且模拟配水的 pH 值随着反应进行上升较快,最终超过了 11,而实际地下水 pH 值始终维持在 10 以下,对于脱氮反应的进行有良好的缓冲作用,证明铁屑运用于实际地下水脱氮是可行的。

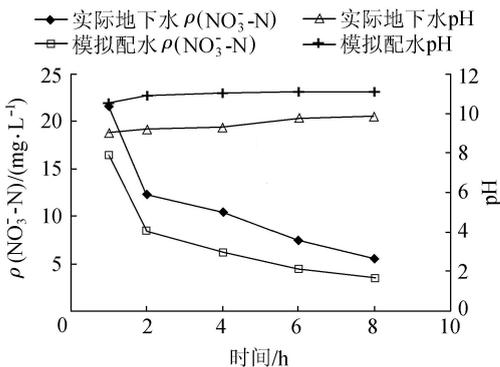


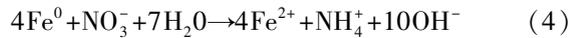
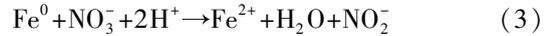
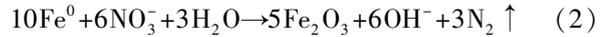
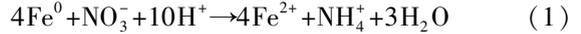
图6 模拟配水与实际地下水脱氮效果比较

3 反应机理

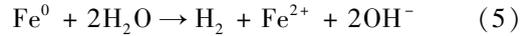
由铁屑预处理对脱氮效果的影响试验可知,反应后测定得到的三氮之和低于初始 NO_3^- -N 值。据

前人研究^[15-17],推测损失的 TN 一部分转化成 N_2 ,一部分可能以 NH_4^+ -N 形式被铁屑及其腐蚀产物吸附。

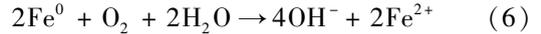
铁屑与 NO_3^- 的反应是耗酸产碱过程,反应式为^[18]



另外,在无氧条件下,零价铁与水发生反应:



有氧条件下,发生如下反应:



另外,铁屑的腐蚀产物也可吸附一定的 NO_3^- -N。

4 结论

a. 对铁屑进行酸洗预处理可有效提高 NO_3^- -N 的去除效果。反应结束后产生大量 NH_4^+ -N,且三氮之和低于初始值,损失的 TN 一部分转化成 N_2 ,一部分可能以 NH_4^+ -N 形式被铁屑及其腐蚀产物吸附。

b. pH 值升高的情况下 NO_3^- -N 去除率下降,但是试验结果表明,pH 为 10 时 NO_3^- -N 的去除率仍保持在 85%,这是因为铁氮比较大,有充足的反应位与 NO_3^- -N 进行氧化还原反应,实际运用中可加大铁屑量保证 NO_3^- -N 去除效果。

c. 初始 NO_3^- -N 质量浓度增加, NO_3^- -N 去除率下降,平均去除速率升高。

d. 铁碳比为 1:2、反应结束时 NO_3^- -N 质量浓度最低,且活性炭可吸附一定量的反应产物 NH_4^+ -N,并降低反应产生的碱度。

e. 实际地下水去除 NO_3^- -N 效果显著,并且其共存离子对 pH 值的变化有一定缓冲作用,使之维持在 10 以下。

参考文献:

- [1] 周玲,李铁龙,全化民,等.还原铁粉去除地下水中硝酸盐氮的研究[J].农业环境科学学报 2006,25(2):368-372. (ZHOU Lin, LI Tielong, QUAN Huamin, et al. The study on using iron powder to remove nitrate in groundwater [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006,25(2):368-372. (in Chinese))
- [2] 毕晶晶,彭昌盛,胥慧真.地下水硝酸盐污染与治理研究进展综述[J].地下水,2010,32(1):97-101. (BI Jingjing, PENG Changsheng, XU Huizhen. Progress summarization of study on nitrate pollution and management in groundwater [J]. Groundwater, 2010, 32(1):97-101. (in Chinese))

- [3] 汪胜,张玉先,杜晓明. 电极州生物膜法反硝化脱氮的研究进展[J]. 净水技术,2005,24(2):35-38. (WANG Sheng,ZHANG Yuxian,DU Xiaoming. Research progress of electrode state biofilm denitrification [J]. Water Purification Technology, 2005, 24 (2): 35-38. (in Chinese))
- [4] 袁玉英,李福林,陈学群,等. PRB 反应介质修复地下水中硝酸盐的试验研究[J]. 水电能源科学,2011,29(11):37-39. (YUAN Yuying,LI Fulin,CHEN Xuequn,et al. The experimental study on using PRB medium to remove nitrate in groundwater [J]. Science of Water Resources and Power, 2011, 29 (11): 37-39. (in Chinese))
- [5] 张星星,孟凡生,王业耀,等. 零价铁修复硝酸盐污染地下水的影响因素[J]. 环境工程,2010,28(增刊):70-73. (ZHANG Xingxing,MENG Fansheng,WANG Yeyao,et al. Influencing factors of using zero-valent iron to remove nitrate in groundwater [J]. Environmental Engineering,2010,28(Suppl):70-73. (in Chinese))
- [6] 唐次来,张增强,王珍. 基于 Fe^0 的 PRB 去除地下水中硝酸盐的模拟研究[J]. 环境工程学报,2010,4(11):2429-2435. (TANG Cilai,ZHANG Zengqiang,WANG Zhen. Simulation study on removal of nitrate in groundwater based on Fe^0 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2010,4(11):2429-2435. (in Chinese))
- [7] 管清花,袁玉英,陈学群,等. 工业铁粉去除地下水中硝酸盐的可行性研究及机理探讨[J]. 中国农村水利水电,2011(10):73-75. (GUAN Qinghua,YUAN Yuying,CHEN Xuequn,et al. Feasibility study and mechanism investigation of using industry iron powder to remove nitrate in groundwater [J]. China Rural Water Conservancy and Hydropower, 2011 (10): 73-75. (in Chinese))
- [8] LEE J Y, YOUM S Y, CHOI S, et al. Removal of mixed contaminants by Fe^0 -based biobarrier in flowthrough columns using recycled waste materials [J]. J Mater Cycles Waste Manag,2012,11(3):214-221.
- [9] 郝志伟,李亮,马鲁铭. 零价铁还原法脱除地下水中硝酸盐的研究[J]. 中国给水排水,2008,24(17):36-39. (HAO Zhiwei,LI Liang,MA Lumin. The study on using reduction method of zero-valent iron to remove nitrate in groundwater[J]. China Water and Wastewater,2008,24(17):36-39. (in Chinese))
- [10] YONG G C, LEE H L. Chemical reduction of nitrate by nano sized iron: kinetics and pathways [J]. Water Res, 2005,39(5):884-894.
- [11] SU Chunming,PULS R W. Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zero valent iron, and sediment: implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers [J]. Chemosphere,2007,67(8):1653-1662.
- [12] CHEN Yiming, LI Chiwang, CHEN Shiaoqing. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal [J]. Chemosphere,2005,59(6):753-759.
- [13] 张增强,唐次来,邵森,等. Fe^0 去除地下水中硝酸盐的条件研究[J]. 中国农业大学学报,2008,13(6):37-42. (ZHANG Zengqiang,TANG Cilai,SHAO Seng,et al. The study on condition of using Fe^0 to remove nitrate in groundwater [J]. Journal of China Agricultural University, 2008,13(6):37-42. (in Chinese))
- [14] 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.
- [15] LIS F J. Stress corrosion cracking of structural steels in nitrate solutions [J]. Mater Sci Mono,1991,59:57-94.
- [16] KIELANOES J, DE BOEVER P, VERSTRAETE W. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder [J]. Environ Sci Technol,2000,34(4):663-671.
- [17] 李铁龙,刘海水,金朝晖,等. 纳米铁去除水中硝酸盐氮的批试验 [J]. 吉林大学学报:工学版,2006,36(2):264-268. (LI Tielong,LIU Haishui,JIN Zhaohui,et al. Serial experiments of using nano iron to remove nitrate [J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2006, 36 (2): 264-268. (in Chinese))
- [18] 安毅,李铁龙,金朝晖. 零价铁-反硝化菌在地下水硝酸盐污染修复中的应用 [J]. 安全与环境学报,2009,9(6):40-41. (AN Yi,LI Tielong,JIN Zhaohui. Application of using zero-valent iron-denitrifying bacterium to remove nitrate in groundwater [J]. Journal of Safety and Environment,2009,9(6):40-41. (in Chinese))

(收稿日期:2013-03-08 编辑:徐 娟)

