

综述

零价铁材料还原水中硝酸盐的研究进展

任爽¹, 王鹏¹, 王亚娥^{1*}, 李杰^{1,2,3}, 胡凯耀¹,
梁津铭¹, 朱红娟¹, 彭钰卓¹

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省膜科学技术研究院有限公司, 甘肃 兰州 730020; 3. 甘肃省非常规水资源化利用技术重点实验室, 甘肃 兰州 730020)

摘要: 零价铁 (ZVI) 作为一种活性金属, 因其高效、无毒、价廉和来源丰富而被广泛用于硝酸盐 (NO_3^-) 的还原。尽管 ZVI 对硝酸盐有较高的去除效率, 但传统 ZVI 法还原 NO_3^- 的主要产物是 NH_4^+ , 其会对水体造成二次污染。此外, 反应过程中形成的铁氧化物会抑制电子传递, 从而使 ZVI 难以长时间维持高反应活性, 对 pH 有较高的依赖。目前乃至今后的重点研究方向是开发或改善现有 ZVI 复合材料、耦合微生物工艺等手段以降低 pH 对反应的限制及还原产物中 NH_4^+ 的比例, 同时将其脱氮性能进一步优化提升。该文介绍了 ZVI 对 NO_3^- 的作用效能和去除机制, 阐述了理化特性、pH、温度、溶解氧等因素对 ZVI 化学反硝化效能的影响, 涵盖了 ZVI 还原硝酸盐的各项性能强化措施。最后归纳了 ZVI 材料在实际脱氮中需要注意的问题, 对其未来发展前景进行了展望。

关键词: 零价铁; 硝酸盐; 废水脱氮; 反应原理; 复合材料; 强化措施

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 10-2005-11

Research progress on reduction of nitrates in water by zero-valent iron materials

REN Shuang¹, WANG Peng¹, WANG Ya'e^{1*}, LI Jie^{1,2,3}, HU Kaiyao¹,
LIANG Jinming¹, ZHU Hongjuan¹, PENG Yuzhuo¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Gansu Membrane Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Lanzhou 730020, Gansu, China; 3. Key Laboratory for Resources Utilization Technology of Unconventional Water of Gansu Province, Lanzhou 730020, Gansu, China)

Abstract: Zero-valent iron (ZVI), an active metal, has been widely used for the reduction of nitrate (NO_3^-) due to its high efficiency, non-toxicity, low cost and abundance. Although ZVI exhibits high removal efficiency for nitrate, NH_4^+ , the main product of NO_3^- reduction by traditional ZVI method, will cause secondary pollution to water bodies. Moreover, the iron oxide formed during the reaction will inhibit electron transfer, which makes it difficult for ZVI to maintain its high reactivity for long term use, leading to a high dependence on pH. Therefore, the key research direction, at present or even in the future, is to develop or improve the existing ZVI composite materials, coupled microbial technology and other means to reduce the influence of pH on the reaction and the amount of NH_4^+ in the reduction products, and to further optimize the nitrogen removal performance of ZVI. In this review, the removal effect and mechanism of ZVI for NO_3^- was firstly introduced, followed by discussions on the influence of physical and chemical properties, pH, temperature, dissolved oxygen and other factors on the chemical denitrification efficiency of ZVI as well as the variety of performance enhancement measures. Finally, the problems needed to be addressed in the actual denitrification of ZVI materials were summarized, and the future development prospects were explored.

Key words: zero-valent iron; nitrate; denitrification of wastewater; reaction principle; composite materials; strengthening measures

收稿日期: 2022-02-15; 定用日期: 2022-06-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220129

基金项目: 国家自然科学基金 (51768032)

作者简介: 任爽 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1334054183@qq.com. 联系人: 王亚娥 (1964—), 女, 教授, E-mail: wye@mail.lzjtu.cn.

地下水作为主要的淡水资源之一,为人类生活和赖以生存的生态系统提供了必需的饮用水源^[1]。由于人类活动导致地下水中硝酸盐(NO_3^-)浓度不断升高,在全球范围内已形成相当普遍的环境问题^[2-3]。 NO_3^- 污染主要是由于人类的工农业生产和其他社会活动所造成的,其点源和非点源包括农业化肥施用、以不安全的方式处置卫生和工业含氮废物、化粪池系统的渗漏、垃圾填埋场渗滤液、动物粪便、含氮物燃烧排放等^[4]。对环境而言,高浓度的 NO_3^- 可能促进水体富营养化,危害生态环境安全。进入人体后, NO_3^- 易被硝酸盐还原菌转化为亚硝酸盐,亚硝酸盐的积累不仅会导致亚硝基胺和亚硝基酰胺等致癌物质的形成^[5],造成恶性肿瘤、畸形和基因突变,还会诱发高铁血红蛋白血症^[6]。由于 NO_3^- 的巨大危害性,限制水源中的 NO_3^- 浓度对于保障饮水安全具有重要意义,中国和美国都将饮用水中的硝酸盐氮(NO_3^- -N)限量标准定为 10 mg/L ^[7]。

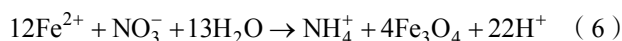
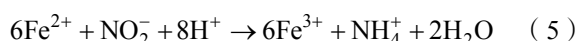
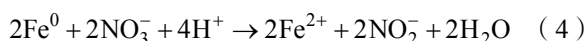
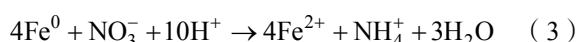
去除 NO_3^- 常用的方法包括物理化学方法、生物脱氮和化学脱氮等。传统的物理化学方法包括离子交换(IX)、反渗透(RO)、电渗析(ED)等。此类方法运行成本高昂,后期维护费用高,且仅将 NO_3^- 浓缩或转移,会造成后续的处理处置问题;生物脱氮法是目前处理含氮废水的主流工艺^[8],具有低耗高效的优点。但生物法需要复杂的培养流程,脱氮周期长,运行条件较为苛刻,水体碳源不足或水质波动较大时会使反硝化菌的活性受到极大抑制^[9];与生物法相比,化学脱氮法具有反应迅速、工艺运行管理简便和适用性强的特点。在处理可生化性较差或低碳氮比(C/N质量比 <2.86)废水时,采用化学脱氮技术去除硝酸盐有其独特优势。化学脱氮利用一定的化学还原剂将水中的硝酸盐去除。根据还原剂不同,可分为催化还原法和活泼金属还原法。其中,催化还原法具有较高的去除速率和反应产物选择性,但催化剂复杂的制备过程、涉及贵金属为原料、难以多次重复使用以及需额外添加质子等特点限制了催化还原法在脱氮中的实际应用。活泼金属还原法中应用较多的金属还原剂为铁、铝、锌、镁等,以零价铁(ZVI)研究最多。

铁以丰厚的储量(地壳中含量第四丰富的元素)以及跨度较大的价态变化(-2价到+6价)在地球上的化学循环中充当着极其重要的角色^[10-11]。由于较低的标准氧化电极电位($E^\ominus = -0.44\text{ V}$),ZVI能够还原大部分污染物。与其他金属还原剂相比,铁具有更小的生物毒性和更低廉的价格。此外,在某些方面,其他金属在脱氮中的应用受到限制,例如在空气中Al表面会形成一层致密的氧化膜,使其还原性受到影响。而铁相对受该影响较小,且生成的氧化

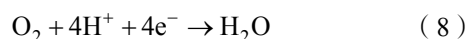
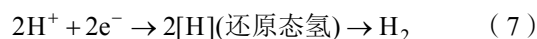
膜易通过酸洗去除。ZVI在20世纪70年代开始被应用于废水处理,最初主要用以处理难降解工业废水中的氯代物、硝基苯类和高价重金属等物质,但在实际应用中发现其不仅可以直接将水中的 NO_3^- 还原,同时还可以强化微生物的脱氮性能^[12]。ZVI还原硝酸盐技术具有来源广泛、成本低廉、操作简便、反应迅速等优点,被广泛应用于地下水中硝酸盐污染的原位修复。但由于易发生表面钝化和颗粒团聚,且缺乏系统的理论与技术,目前尚未实现大规模的工业化应用。本文综述了ZVI还原水中硝酸盐的研究进展,对其去除机制进行深入阐述,对其反应特点、影响因素及强化措施作出说明,并进一步探讨该技术未来的发展前景,以期能帮助读者加深对该反应的理解,推动ZVI材料在脱氮领域的研发及推广应用。

1 ZVI还原硝酸盐的机理和途径

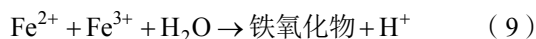
ZVI在硝酸盐吸收或降解方面的效能主要得益于其较高的表面反应活性^[13]。ZVI脱除 NO_3^- 的机理包括物理吸附和化学还原。物理吸附是指部分 NO_3^- 会被ZVI颗粒吸附后从溶液中去掉,这种吸附是广谱性的,并随着颗粒粒径的降低而增强。但由于铁粉较大的密度和较小的孔隙率,其吸附作用有限,化学还原是 NO_3^- 在溶液中被ZVI去除的主要途径。被吸附到ZVI颗粒表面的质子会参与ZVI和 NO_3^- 进行的一系列氧化还原反应,该过程由 Fe^0 作为电子供体, NO_3^- 作为电子受体。 NO_3^- 的还原产物包括 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 N_2 ,一般来说, NO_2^- 和 N_2 所占比例很小,还原产物以 NH_4^+ 为主,在碱性条件下($\text{pH}>9$) NH_4^+ 可能会继续转化为 $\text{NH}_3(\text{g})$ ^[14],可通过气提法去除。ZVI以 $\text{Fe}(\text{II})$ 的形式溶出,若溶液中存在氧气或其他氧化剂, $\text{Fe}(\text{II})$ 可进一步被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 。 H_2O 和溶解氧也可能参与ZVI和硝酸盐介导的部分反应。综上所述,基于ZVI的 NO_3^- 还原反应根据以下反应式进行〔式(1)~(10)]^[15-16]:



在溶液呈酸性且有氧时:



在溶液呈中碱性且有氧时:



有学者认为, 该过程中存在 3 个重要的电子传递机制^[17-18]:

(1) 电子直接由 Fe^0 释放并传递到 ZVI 颗粒表面进行反应;

(2) $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子传递的中间载体, 间接推动反应进行;

(3) 在 ZVI 颗粒表面会进行反应, 催化 H_2 的产生, H_2 推动电子转移。

ZVI 还原硝酸盐机理见图 1。

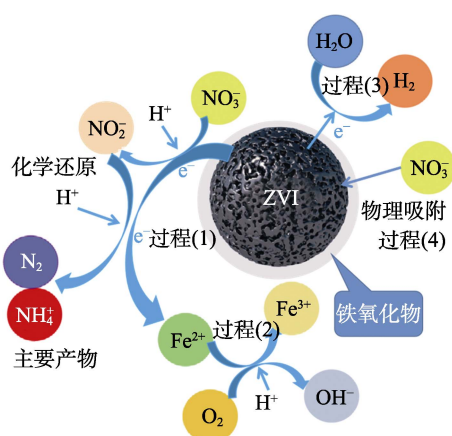
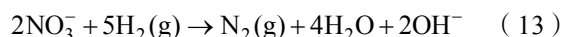
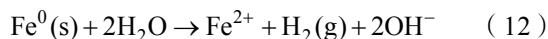


图 1 ZVI 还原硝酸盐机理

Fig. 1 Mechanism of ZVI reduction of nitrate

该反应包含 4 个过程。过程 (1): 硝酸盐的化学还原; 过程 (2): 在有氧条件下 $\text{Fe}(\text{II})$ 进一步被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$; 过程 (3): ZVI 表面的催化产氢反应; 过程 (4): 硝酸盐的物理吸附。

ZVI 腐蚀形成的 H_2 对硝酸盐有额外的去除效果^[19], 反应过程如式 (12) 和式 (13) 所示:



反应完成后的产物可以解吸并从表面以离子形式扩散到溶液中, 或以气体形式从溶液中溢出。在 ZVI 还原硝酸盐的过程中伴随着大量质子的消耗, 随着反应推进, 羟基浓度会逐渐增加, 溶液 pH 不断升高^[20]。在较高的 pH 下, 亚铁离子更容易被亚硝酸盐或溶解氧等氧化剂氧化, 以各种铁氧化物的形式存在 [Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等]^[21-22]。部分 NO_3^- 和 NH_4^+ 会吸附在这些铁氧化物的带电表面得以从溶液中去除。然而, 生成的铁氧化物不溶于非强酸性溶液, 会在 ZVI 表面聚积包裹, 屏蔽 Fe^0 的反应位点并显著限制从 Fe^0 到 NO_3^- 的电子传输, 导致 ZVI 的钝化。因此, 在不加干预的情况下, ZVI 对

硝酸盐的还原效率会逐渐降低。值得注意的是, Fe_3O_4 本身结构疏松, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在八面体位置上基本上是无序排列的, 电子可在铁的两种氧化态间迅速发生转移, 因此, Fe_3O_4 对 ZVI 反应活性的抑制是有限的, Fe_2O_3 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等不导电介质的生成才是阻碍电子转移的主要原因。

2 ZVI 还原硝酸盐的影响因素

ZVI 的理化特性、溶液 pH、温度、溶解氧浓度 (DO)、其他水质成分、硝酸盐浓度、铁投加量以及 Fe/N 物质的量比等都会影响 ZVI 还原硝酸盐的反应性能, 并可能决定最终产物的生成比例。实际过程中反应往往受到多种相关因素的综合作用, 深入了解各因素对于该反应的影响, 可以帮助更好地确定和优化操作参数, 提高该技术的硝酸盐去除效率。

2.1 理化特性

ZVI 按粒径主要划分为颗粒零价铁、微米级零价铁 (mZVI) 和纳米级零价铁 (nZVI)。三者硝酸盐还原效率存在显著差异, 以 nZVI 为最优, 特别是在处理低浓度含氮废水时。nZVI 较高的硝酸盐还原活性主要得益于纳米级尺寸和较大的比表面积, 表面原子所占比例超过 50%, 使纳米粒子的物理化学活性大幅度提高, 能够与目标物质充分接触反应。用于硝酸盐还原的大多数 nZVI 颗粒尺寸和比表面积分别在 1~100 nm 和 20~60 m^2/g 范围内, SONG 等^[23] 在实验中所使用 nZVI 的 TEM 图如图 2 所示。

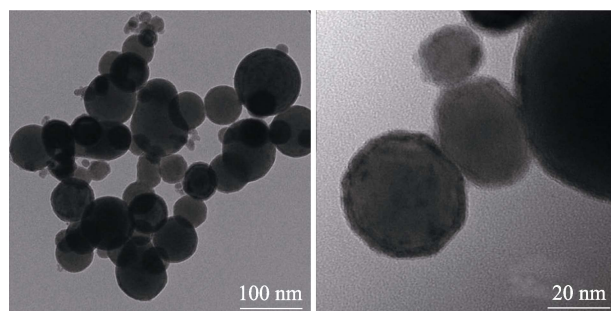


图 2 不同放大倍数下 nZVI 的 TEM 图像^[23]

Fig. 2 TEM images of nZVI at different magnifications^[23]

其颗粒形状均匀, 呈球形。在静磁和表面张力的作用下, 一些纳米颗粒以链状结构连接或聚集在一起, 这是 nZVI 颗粒较为常见的形态。GHOSH 等^[24] 使用聚羟基醇和水作为介质制备了具有不同形态的 nZVI 颗粒, 结果表明, 溶剂介质中多个羟基的存在在确定相纯度和抑制颗粒间附聚中起关键作用, 制备方式会对 nZVI 颗粒的理化特性产生很大影响。5~10 nm 的 nZVI 颗粒在 2 h 内硝酸盐去除率为 70%, 而相对尺寸较大 (50~100 nm) 但晶相纯度更高的花

状 nZVI 颗粒在相同的时间内硝酸盐去除率达到 100%。因此, nZVI 颗粒的硝酸盐还原能力不仅仅取决于尺寸和比表面积, 晶相纯度对于颗粒性能的影响也是至关重要的。

ZVI 还常以海绵铁或零价铁复合材料的形式参与反应, 不同的材料具有不同的理化特性, 表现出的硝酸盐还原性能也有所差异。不同类型的 ZVI 间特点对比如表 1 所示。

表 1 不同类型 ZVI 特点对比
Table 1 Comparison of characteristics of different types of ZVI

ZVI 类型	概述	优势	不足	参考文献
颗粒 ZVI 及 mZVI	颗粒 ZVI 粒径为 0.5 mm 左右, mZVI 粒径为 1~100 μm	成本低廉, 来源广泛	反应速度慢, 还原率低, 反应受 pH 限制大	[25]
nZVI	粒径为 1~100 nm, nZVI 已被作为地下水修复和废水处理的工具进行了广泛的研究	反应活性高, 速度快, 节省工艺持续时间, 反应受 pH 限制小	制造成本高昂, 缺乏稳定性, 易聚积、氧化, 使用寿命较短, 具有一定的微生物毒性	[26-27]
海绵铁	是由铁矿石在低于 Fe 熔点的温度下经 CO 还原的低碳多孔状产物, 因还原失氧形成了大量微气孔, 在显微镜下形似海绵, 故名海绵铁	具有稳定的结构和较大的比表面积, 经济安全	单位体积 ZVI 含量相对较低, 相对 nZVI 反应活性不足, 反应受 pH 限制较大	[28]
ZVI 复合材料	常以其他金属单质或相对铁不活泼的材料与 ZVI 混合来制备 ZVI 复合材料	具有较强的稳定性和较高的反应活性, 铁氧化物在颗粒表面的沉积速度慢, 反应产物中 N ₂ 的比例高	复杂的制作工艺、高昂的成本以及可能造成的重金属污染是 ZVI 复合材料在当前应用中面临的主要问题	[29-30]

总的来说, 不同类型的 ZVI 各有利弊, 需要根据实际应用环境和需求来选择, 力求在适当的成本下达到最优的脱氮效果。

2.2 pH 的影响

一方面, 水溶液中的质子可以参与反应; 另一方面, 酸碱度会严重影响铁的溶出速率^[31]。因此, pH 是影响 ZVI 还原硝酸盐的重要参数, 其在很大程度上决定了硝酸盐还原的效率与程度。

ZVI 对于硝酸盐的还原去除速率常数随着 pH 的降低而增强^[32]。周玲等^[33]对不同 pH 下铁粉对硝酸盐的还原作用进行了研究, 结果表明, pH 分别为 5.01、3.99、2.96、1.96 时, 反应速率依次增大。同样, 有研究表明^[15], 当 pH 低于 2.5 时, 硝酸盐可几小时内被完全还原; 而当 pH 为 4 时, 历时 22 d 仅有约 37% 的硝酸盐被还原。在中性条件 (pH=8.5 左右) 下, 240 min 内, ZVI 基本未与硝酸盐发生反应^[34]。反应过程中由于 H⁺ 的消耗, 往往伴随 pH 的不断上升。例如, 利用铁粉对硝酸盐进行还原, 随着反应的进行, 3 d 内反应器内部 pH 由 7.04 逐渐上升至 11.0 左右^[35]。若加入缓冲剂来保证反应过程中 pH 一直保持在较低水平, 可大大增强硝酸盐还原的效率和程度^[36]。不同 pH 下 ZVI 还原硝酸盐的腐蚀产物有所不同。FAN 等^[37]研究发现, 厌氧条件下, pH 为 2 时 ZVI 腐蚀不会形成 FeO(OH), pH 为 3 和 4 时分别形成 7% 和 24% 的 FeO(OH)。且随着反应时间的延长, 由于高 pH 下 Fe³⁺ 更易水解生成 FeO(OH), 腐蚀产物中 FeO(OH) 的比例升高, Fe₃O₄

的比例降低。pH 还会对 ZVI 还原硝酸盐的各项产物占比产生影响, 例如在强酸性条件下, 硝酸盐还原的产物主要是 NH₄⁺, 而当 pH 在 5 左右时, 还原产物中 N₂ 的占比有所增长^[38]。这可能是由于酸性条件下 ZVI 的腐蚀过程导致溶液中氧化还原电位 (ORP 值) 快速降低, 而较低的 ORP 值有利于 NH₄⁺ 的生成^[39]。ZVI 在不同 pH 下的硝酸盐还原特征见表 2。

表 2 ZVI 在不同 pH 下还原硝酸盐对比
Table 2 Comparison of nitrate reduction by ZVI at different pH

酸碱度	强酸环境	弱酸或中性环境
反应特点	反应迅速, 还原率高	反应缓慢, 还原率低
反应产物	反应产物主要为 NH ₄ ⁺ , 需进一步回收或氧化为 N ₂ (N ₂ O) 去除	反应产物依然以 NH ₄ ⁺ 为主, 但 N ₂ 的比例有所上升

ZVI 在较低的 pH 下能够对硝酸盐有效还原可能是因为酸性环境会加速 ZVI 的腐蚀过程, 导致金属铁持续暴露于固液界面, 有利于电子从固相转移到液相中并与硝酸盐反应。酸对 ZVI 的促进机制可能包括以下几点: (1) 较低的 pH 可以加速铁表面的腐蚀以产生新的活性位点, 增加了参与反应的总表面积; (2) 较低的 pH 可以促进铁粉表面钝化氧化物层的溶解来清洁颗粒表面, 再生的 ZVI 颗粒表面与溶液接触更加密切, 改善了 ZVI 和硝酸盐之间的传质过程。而在中性或碱性条件下, 铁粉表面的钝化层不能被有效溶解去除, 而随着反应不断进行, 会有更多的铁氧化物或铁氢氧化物生成并累积

在铁粉表面, 抑制传质, 大大降低了 ZVI 的性能。

(3) 反应过程中随着铁粉的腐蚀会产生许多孔洞, 这些孔洞对硝酸盐的吸附也是硝酸盐得以从溶液中移除的原因之一, 尤其是在反应初始阶段。酸性环境会加速孔洞的形成, 增强吸附效果。(4) 低 pH 环境下更少的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 生成有利于减少腐蚀产物对 ZVI 反应活性的抑制。(5) 如式 (2) ~ (5) 所示, ZVI 还原硝酸盐需要大量 H^+ 的参与。因此, 低 pH 对 ZVI 还原硝酸盐的促进作用是显而易见的。然而, 并不是酸碱度越低越好, 当 pH 过低时, 可能会反而会减弱 ZVI 对硝酸盐的去除效果。例如, 当初始 pH 从 1.92 降低至 1.22 时, mZVI 对硝酸盐的去除率从 72% 降至 60%^[40]。这可能是由于过低的 pH 环境会使 ZVI 快速溶解到溶液中, 导致释放 Fe^{2+} 的表面积减少, 供给硝酸盐还原的电子不足。过低的 pH 还会导致铁消耗量的上升, 增加处理成本。

相对而言, 酸碱度对 mZVI 和颗粒零价铁的影响程度比 nZVI 更大。mZVI 和颗粒零价铁只能在酸性条件下对硝酸盐进行还原, 而 nZVI 能够在较宽的 pH 范围 (3~11) 内进行。这是因为 mZVI 和颗粒零价铁还原硝酸盐的速率较慢, 此时反应更依赖于低酸碱度下对铁氧化物的溶解去除, 否则便会阻碍电子向溶液中的转移, 使反应速率大幅降低。nZVI 还原硝酸盐虽然也是酸促反应, 但良好的反应活性和较大的反应面积使得 nZVI 即使在中性或偏碱性条件下也能够迅速将硝酸盐还原, 此时铁氧化物往往还未大量形成, 电子转移过程受抑制程度弱。并且 nZVI 更容易与 H_2O 反应产生 H_2 , H_2 能推动电子转移并与硝酸盐发生反应。有研究表明, nZVI 可以在 $\text{pH} > 8$ 的碱性条件下还原硝酸盐^[26]。因此, mZVI 颗粒比 nZVI 颗粒对于酸碱度有着更强的依赖性。

综上所述, 溶液的 pH 会严重影响铁的溶出速率、铁氧化物的生成形式和溶解速度以及能够参与反应的 H^+ 量, 从而决定 ZVI 的硝酸盐还原效率。

2.3 温度的影响

温度是决定 ZVI 还原硝酸盐速率和程度的重要因素。根据范特贺夫定律^[41], 在一定范围内, 温度每升高 10 °C, 生化反应的速率会随之增加 2~3 倍, 提升反应温度可有效增强 ZVI 对硝酸盐的去除效率。JI 等^[42]研究了温度对 HCl 预处理后 ZVI 混合体系还原 NO_3^- 和吸附 NH_4^+ 的影响, 结果表明, NO_3^- 的去除率和 NH_4^+ 产量随温度升高而增加。在滤网混合系统反应 24 h 后 NO_3^- 的最大去除率在 15、25 和 45 °C 下分别为 70%、81% 和 85%。

NO_3^- 还原效率随温度升高的原因可能是, 在高温条件下有更多热能可用来克服 NO_3^- 的活化能障碍, 从而加快反应的进行。硝酸盐向铁粉表面的质

量传递和吸附、铁粉表面硝酸盐与 ZVI 的化学反应以及还原产物的脱附和扩散到主体溶液中这几个步骤都会影响整个反应。提高反应温度可有效增强质量传递速率, 促进上述步骤的发生, 同时铁的腐蚀速率也会增强。例如, 在 3.5 °C 下, 6 d 后 ZVI 对硝酸盐的去除率仅为 17%, 铁溶出量为 17 mg/L; 25 °C 时, 两者分别升高到 62% 和 69 mg/L^[43]。但由于维持一定的温度需要消耗大量的能源而导致成本上升, 该因素在一般的大规模应用中可不予考虑。

2.4 溶解氧的影响

溶解氧对 ZVI 还原硝酸盐反应性能的影响众说不一。一种说法是溶解氧对于 NO_3^- 的还原起促进作用, GUO 等^[44]研究发现, 在 $\text{pH} > 5$ 时, 不存在溶解氧的情况下, ZVI 对硝酸盐的还原可以忽略不计, 而在有氧条件下, $\text{pH} = 6 \sim 8$ 的中性环境中依然观察到了 16.5%~17.9% 的硝酸盐去除率。当 pH 为 2 时硝酸盐的去除效果最佳, 存在溶解氧的条件下 NO_3^- 的去除率为 49.7%, 不存在溶解氧时仅为 12.1%。另一种说法则是溶解氧会降低 NO_3^- 的去除率, KHALIL 等^[45]研究发现, nZVI 在有氧条件下的 NO_3^- 去除率比缺氧条件下下降了 40%。然而, 也有部分学者通过实验得到的结论是溶解氧对 ZVI 还原 NO_3^- 并没有产生显著的影响^[46]。这可能是由于溶解氧对 ZVI 还原 NO_3^- 的影响是多样的: (1) 氧作为电子受体, 能够与 NO_3^- 争夺水体中 ZVI 释放出的电子; (2) 氧的存在会促进铁氧化物的形成导致 ZVI 钝化; (3) 氧能够加速铁的腐蚀。这些影响有的是负面的, 有的是正面的, 它们可能单独存在, 也可能同时发生, 由于具体条件的不同, 呈现出了不同的抑制或促进作用。

目前, 关于溶解氧对 ZVI 还原硝酸盐的影响尚没有统一的结论, 尝试找到合适的方法增强溶解氧对该反应的促进作用, 减小负面影响, 或可进一步提高 ZVI 的反应性能。

2.5 其他离子的影响

需要处理的含硝酸盐原水中, 往往含有其他多种离子, 可能会影响到 ZVI 还原硝酸盐的过程。郝志伟等^[47]研究发现, 各种阴离子的加入量均为 1 mmol/L 时, Cl^- 对脱氮的影响不大; HCO_3^- 有可能在铁粉表面形成碳酸铁钝化层, 对脱氮有一定的阻碍作用; 当 SO_4^{2-} 存在时, 对 ZVI 还原硝酸盐起到了极大的抑制作用, 120 min 内硝酸盐浓度几乎未发生变化。硝酸盐去除率下降的原因可能是其他离子与铁氧化物所形成络合物的特定吸附堵塞了 ZVI 表面的反应位点^[48]。姚松涛^[49]在零价铁去除地下水中硝酸盐的实验中发现, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对硝酸盐的去除率影响不大, 而共存阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对硝酸盐去除的影响则比较明显。唐次来^[50]在零价铁还原黄土高原地下水中的硝

酸盐的实验中发现,加入不同的有机、无机阴离子能不同程度的促进硝酸盐的还原,在同浓度下促进作用由大到小排列为: $C_6H_5O_7^{3-}$ (柠檬酸根) $> CH_3COO^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > C_2O_4^{2-}$ (草酸根) $> Cl^- > PO_4^{3-}$, 其中只有 PO_4^{3-} 起抑制作用。

可以看出,由于实际水质中各种成分对 ZVI 作用乃至其相互之间作用的复杂性,不同实验条件下得出的结论具有一定差异,目前需要更多的研究来调查在各种其他离子存在的条件下 ZVI 去除硝酸盐的相关机制。

2.6 硝酸盐浓度的影响

零价铁的投加量足够时,较高的初始硝酸盐浓度可以提高硝酸盐的去除效率^[14,51]。有研究发现,在投加 nZVI 的反应器中,随着初始硝酸盐质量浓度从 20 mg/L 增加到 120 mg/L,其对硝酸盐的去除率由 45%左右升高到 90%左右^[52]。当 nZVI 的投加量相同时(2 g/L),反应速率常数随着硝酸盐初始浓度的增加而增加^[53]。ZHANG 等^[54]在 25 °C,初始 pH 为 6.7,铁投加量 1 g/L 的条件下,研究了 nZVI 对 4 种不同的初始硝酸盐质量浓度(50、40、30 和 20 mg/L)的反硝化动力学。在实验条件下,很好地拟合了关于硝酸盐浓度的伪一级反应,且观察到的反应速率常数与初始硝酸盐浓度无关。结果表明,即使初始硝酸盐浓度对最终去除率没有明显影响,但绝对去除量随初始硝酸盐浓度的增加而显著增强。这可能是因为在 ZVI 投加量相同的情况下,较高的初始硝酸盐浓度能够增加硝酸盐离子与 ZVI 接触反应的几率。

2.7 铁投加量的影响

铁投加量也会对 ZVI 还原硝酸盐的效率产生影响。一般来说,铁投加量越多,硝酸盐的还原效率越高。这是由于铁投加量越大,铁腐蚀传递到溶液中的电子就越多,并且铁总比表面积的增加使得 ZVI 表面与硝酸盐接触的面积也增多,提供了更多的反应活性位点,这无论是对于物理吸附还是化学还原过程都有促进作用。

KIM 等^[55]研究表明,在初始硝酸盐质量浓度为 50 mg/L 的条件下,若 nZVI 的投加量从 0.2 g/L 增大到 1.0 g/L,在 150 min 内对于硝酸盐的去除率由 50%左右增加至 100%,投加量增加到 2.0 g/L 时,硝酸盐的去除速率进一步增强,100 min 内被完全去除。在铁过量的情况下,硝酸盐的浓度变化遵循伪一级反应动力学方程^[56]:

$$r = -\frac{d\rho}{dt} = K\rho^n \quad (14)$$

式中: r —反应速率, mg/(L·min); ρ —硝酸盐质量浓度, mg/L; t —反应时间, min; K —反应速率常

数, $mg^{1-n}/(L^{1-n}\cdot min)$, 该值与铁投加量密切相关; n —反应级数。

由式(14)可知,当铁投加量足够时,只要反应时间够长,无论硝酸盐的初始浓度为多少,最终都可以被完全去除。

2.8 Fe/N 物质的量比的影响

根据式(2)和(3)可以看出,ZVI 还原硝酸盐的产物受 Fe/N 物质的量比的影响,反应生成 N_2 时的 Fe/N 物质的量比为 5:2;而生成 NH_4^+ 时的 Fe/N 物质的量比为 4:1。反应中过高的 Fe/N 物质的量比可能会导致更多的 NH_4^+ 生成;而过低的 Fe/N 物质的量比可能造成中间产物 NO_2^- 的积累。袁帅等^[57]在硝酸盐初始质量浓度为 65 mg/L、30 °C 的条件下,考察了不同 Fe/N 物质的量比对硝酸盐还原效果的影响,结果表明,随着 Fe/N 物质的量比从 2.8 增加到 8.4, NH_4^+ 的生成量从 5 mg/L 左右显著增加到 28 mg/L 左右。XIONG 等^[58]建议在反应过程中通过调控 ZVI 的投加量或硝酸盐的浓度来保持 Fe/N 物质的量比在 2.5 左右以提高 N_2 的产率。

3 ZVI 还原硝酸盐的强化措施

根据 ZVI 还原硝酸盐基本过程可推知,电子的传递速率,铁的溶出速率以及 ZVI 的表面活性等决定了反应的强弱。从反应原理上来讲,以下两点对促进硝酸盐还原起到至关重要的作用:一是加快硝酸盐还原反应的进行;二是尽量减少铁氧化物对反应过程的不利影响。提高 ZVI 还原硝酸盐效率具体可从以下几个方面进行考虑:(1)优化操作参数;(2)加速腐蚀速率;(3)采用 ZVI 复合材料;(4)结合其他工艺。

3.1 优化操作参数

如前所述,各类操作参数对于 ZVI 还原硝酸盐起着不同的作用。通过优化操作参数,如增加 ZVI 颗粒的总比表面积、保持溶液较低的 pH、提高反应温度、控制溶解氧和硝酸盐的浓度、减少干扰离子以及增加铁投加量等,都可以提高硝酸盐的去除效率。此外,在还原反应过程中借助超声波或外加搅拌等手段不仅能保持零价铁的分散性以维持较高的比表面积,还可以防止铁颗粒表面铁氧化物的沉积使其始终处于活化状态,提高 NO_3^- 向 ZVI 表面的扩散速率^[59]。例如,RYU 等^[60]将 nZVI 与超声结合处理高浓度硝酸盐废水,获得了良好的去除效果,且受 pH 限制较低。

3.2 加速腐蚀速率

加速铁腐蚀速率最便捷有效的措施可能是降低溶液的 pH,在酸性溶液中 ZVI 还原硝酸盐可以达到很高的效率。然而,在实际的水处理中大多为非酸

性环境, 对 pH 进行严格控制会导致处理成本和操作难度的增加, 并且酸性溶液的加入可能造成潜在的健康威胁。因此, 如何在中性条件下去除硝酸盐成为目前的主要研究方向。通常使用两种策略来在近中性或中性条件下加速 ZVI 腐蚀。一是减轻铁氧化物的不利影响; 二是增强质子供给。

下列途径可以减轻氧化铁的不利影响: (1) 尽量减少氧化铁的形成, 如加入络合配体、 H_2 或抑制亚铁离子的氧化; (2) 氧化铁形成后使其尽快从 ZVI 表面剥离, 防止沉积, 例如对 ZVI 进行预磁化或在 ZVI 制备过程中添加高分子和表面荷电物质对其进行物理改性。质子可以通过以下方式增强供给:

(1) 添加 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 或 Cu^{2+} 等金属阳离子可以缓冲体系的 pH、形成电化学反应或改善氧化铁的组成和结构, 从而加速 ZVI 的腐蚀效率^[61-62]。例如 Fe^{2+} 能与不导电的 $FeO(OH)$ 反应生成导电的 Fe_3O_4 , 破坏 $FeO(OH)$ 氧化层, 促进电子转移; (2) 增加 ZVI 的总比表面积, 如使用比表面积更大的 nZVI 颗粒可有效增加 ZVI 与硝酸盐接触的活性位点。

3.3 采用 ZVI 复合材料

改变 ZVI 材料的化学组成和结构来提高其性能是提高硝酸盐还原效率的常用方法。例如, 通过表面修饰技术将其他金属 (常用金属为 Cu、Pd、Ni 等) 与 ZVI 进行混合。与 ZVI 相比, 双金属材料具有几个潜在优势, 例如, 可充当氢催化剂达到更快的反应速率和更慢的腐蚀产物在颗粒表面的沉积^[29], 但重金属的微量溶出可能引起二次污染^[63]。将 ZVI 负载在如沸石^[30]、活性炭^[39]等其他相对铁不活泼的材料上可有效提高铁颗粒的稳定性和分散性, 此类固体载体还可吸附去除 ZVI 表面的 NH_4^+ , 有效提高硝酸盐的去除效果。ZVI 复合材料对硝酸盐的去除过程如图 3 所示。

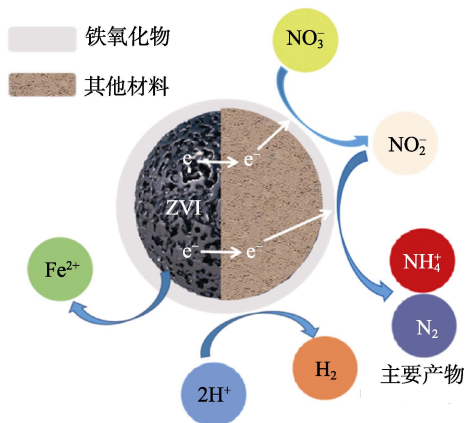


图 3 ZVI 复合材料还原硝酸盐

Fig. 3 Reduction of nitrate by loaded ZVI composites

在 ZVI 复合材料还原硝酸盐过程中, 以 ZVI 为

阳极形成了大量的微观原电池, 相对氧化还原电位差的存在会驱动电子转移。根据腐蚀电化学理论^[64], 在微电解过程中, 作为原电池阳极的 ZVI 中部分电子会转移到阴极表面, 此时阴极表面成为硝酸盐还原主要场所, 从而降低了 ZVI 颗粒表面氧化铁对硝酸盐还原的不利影响。因此, 即使中性条件下 ZVI 表面的钝化阻碍了电子的转移, ZVI 复合材料也可以达到较高的硝酸盐还原效率。相对单一 ZVI, ZVI 复合材料具有以下性能: (1) 改变了 ZVI 对硝酸盐及其还原产物的吸附能力; (2) 改变了电子转移的途径, 提高了电子转移效率; (3) 减少了铁氧化物对 ZVI 材料表面活性位点的覆盖; (4) 减缓了 ZVI 颗粒的氧化速度, 有利于长时间保持其反应活性。此外, ZVI 复合材料在脱氮中表现出对 N_2 更高的选择性。通过开发或改善现有 ZVI 复合材料, 使得 ZVI 的脱氮性能进一步优化, 减少二次污染, 是今后研究的重点方向。部分 ZVI 复合材料对硝酸盐的去除效果如表 3 所示。

3.4 结合其他工艺

近年来, ZVI 耦合微生物技术脱氮备受关

注。ZVI 对于微生物的促进作用主要体现在以下方面:

(1) ZVI 可以作为铁型反硝化的电子供体参与电子转移, 提高生物反硝化过程中电子的产生、传输和消耗的效率^[71]; (2) ZVI 的添加能降低溶液中的氧化还原电位, 为厌氧微生物创造更有利的生存环境; (3) Fe 还是微生物反硝化酶中细胞色素的重要组成部分, 可提高反硝化菌的相对丰度, 增强反硝化性能^[72]; (4) ZVI 能够促进大分子难降解有机物转化为小分子物质, 提高废水的可生化性。ZVI 耦合微生物技术有较高的适用性, 可有效提高 NO_3^- 的去除效率以及反应对 N_2 的选择性^[73]。KIM 等^[43]在低温条件下检测了有无微生物对 ZVI 去除硝酸盐的影响, 与单一的 ZVI 反应器相比, 微生物 ZVI 反应器具有更高的脱氮效率, 并且抗低温能力更强, 硝酸盐还原效率的增强主要是由于微生物诱导腐蚀过程 (MIC) 提供了大量的电子供体。WANG 等^[74]采用 ZVI 耦合微生物工艺处理低碳比废水。结果表明, 相比单一的零价铁或厌氧微生物系统, 耦合系统对总氮 (TN) 的去除效果更好。该耦合系统中的硝酸盐还原酶 (NR) 和亚硝酸盐还原酶 (NIR) 活性均有所提高, 污泥的颗粒化程度也更强, 有利于提高系统脱氮的稳定性。LIU 等^[75]在反硝化系统中加入沉积物基生物炭 (SBC) 和 nZVI, 与反硝化菌协同作用, 3 d 内硝酸盐的最佳去除率可达到 97.61%, 并且降低了系统中亚硝酸盐和铵的积累。高通量测序结果表明, 添加 nZVI-SBC 后, 微生物群落结构中反硝化菌的比例增加, 并具有更强的耐受性。ZVI 与微生物的相互作用见图 4。

表 3 ZVI 复合材料对硝酸盐的去除效果
Table 3 Removal effect of supported ZVI composites on nitrate

ZVI 复合材料	NO ₃ 质量浓度/(mg/L)	材料用量/(g/L)	铁/其他材料质量比	初始 pH	时间/h	去除率/%	还原产物	参考文献
纳米零价铁/生物炭(nZVI/BC)	30	4.0	1 : 2	5.74	—	97	39.5% NH ₄ ⁺ 60.1% N ₂	[39]
纳米零价铁/ 金字塔型结构硅(nZVI/PSi)	—	4.0	约 1 : 4.9	< 6.5	0.33	100	—	[65]
纳米零价铁/ 凹凸棒(nZVI/attapulgit)	20	2.0	—	—	—	83.8	72.1% NH ₄ ⁺	[66]
酸性矿基改性纳米零价铁 (AMD-based nZVI)	50	3.0	1 : 1	4.02	2	96	—	[67]
纳米铁掺杂氮(FeN)颗粒	100	3.0	—	—	24	90	91% N ₂	[68]
沸石负载的纳米零价铁/ 钯(Fe-Pd/Z)	20	0.5	Fe 质量分数 12.8%	3.0	6	90	约 83.3% N ₂ 11.6% NH ₄ ⁺	[69]
生物炭负载的纳米零价铁/ 镍(Fe-Ni/BC)	20	4.0	Fe 质量分数 42.8% Ni 质量分数 5.89% C 质量分数 40.8%	—	1	99.68	98% NH ₄ ⁺ 0.3% NO ₂ ⁻	[70]
NaY 沸石负载的纳米零价铁/ 铜(Fe-Cu/NaY zeolite)	100	6.0	Fe 质量分数 30% Cu 质量分数 12%	5.7	6	100	85% N ₂ 15% NH ₄ ⁺	[30]
NaY 沸石负载的纳米零价铁 (nZVI/NaY zeolite)	100	6.0	1 : 2	5.7	6	100	80% N ₂ 20% NH ₄ ⁺	[30]
螯合树脂 (D407) 负载的纳米 零价铁/铜(Fe-Cu/D407)	50	2.5	Cu : Fe=1 : 2	3	2	99.9	89.7% N ₂ 10.3% NH ₄ ⁺	[6]

注：“—”代表文献未提及；还原产物中的百分数均为氮的质量分数。

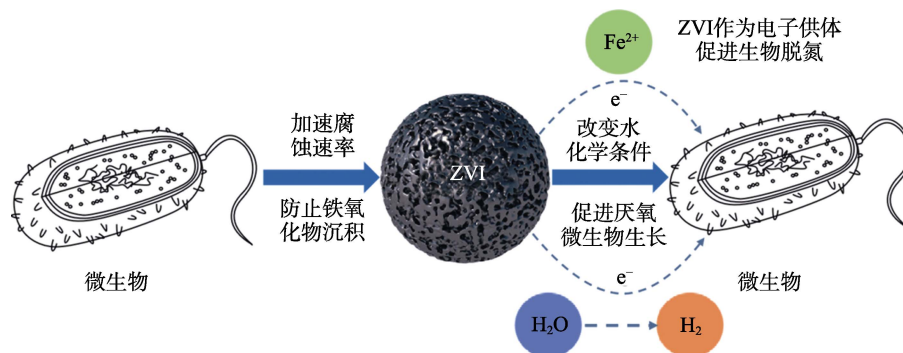


图 4 ZVI 与微生物相互作用机理

Fig. 4 Mechanism of interaction between ZVI and microorganisms

ZVI 耦合微生物技术存在的主要问题是长期运行后，会由于铁结壳破坏微生物细胞膜结构，反应产生的铁氧化物沉淀在细胞表面阻碍营养物质的运输，导致微生物活性降低，并造成反应器脱氮性能恶化^[71]。因此，防止铁结壳的形成或使其形成后迅速剥离是保证反应器长期有效运行的有效手段。

NH₄⁺是 ZVI 还原硝酸盐的主要产物，可能会对人体健康和生态环境构成威胁。这本是 ZVI 应用于实际脱氮中让人困扰的地方，但需要注意的是，部分学者追求硝酸盐/亚硝酸盐到 NH₄⁺的高转化率。例如，SU 等^[76]利用 ZVI 来促进脱硫弧菌异化硝酸盐/亚硝酸盐还原成铵，24 h 内，NO₃⁻到 NH₄⁺的转化率能超过 90%。工业氮肥生产会造成巨大的能源消耗和 CO₂ 排放^[77]，而目前主流的脱氮工艺专注于将水

中的氮元素转化为气态氮后去除，这在一定程度上造成了生物可利用氮的损失^[78]。硝酸盐/亚硝酸盐到 NH₄⁺的转化则是对废水中氮有效回收的关键步骤，之后可通过鸟粪石沉淀回收、膜法、过滤、吸附汽提、生物电化学回收等技术对废水中 NH₄⁺进行高效回收^[79]。从这个角度来看，ZVI 还原硝酸盐与 NH₄⁺回收工艺结合不失为一种有效的无机氮回收手段。

此外，ZVI 还被广泛应用于人工湿地^[80]和可渗透反应屏障 (PRB)^[81]中进行脱氮，取得了良好的处理效果，合理的利用方式有利于充分发挥 ZVI 的反硝化性能。

4 结束语与展望

ZVI 还原硝酸盐具有成本低廉，简便高效的特

点。采用废铁屑作为原料, 具有以废治废的意义, 符合中国“综合利用, 化害为利”的基本方针。但 ZVI 材料应用于实际脱氮中面临着一些困境, 需要考虑以下几个方面: (1) 酸碱度控制。反应体系需要较低的 pH, 而许多实际的废水是非酸性的, 并且由于反应过程中质子的大量消耗导致溶液 pH 升高, 对 pH 进行调整会导致处理成本和处理难度的增大。如何在中性条件下增强 ZVI 对硝酸盐的去除效果在实际应用中应予以考虑; (2) 实际的水处理过程中, 废水成分更加复杂且时有波动, ZVI 更容易钝化或失去活性, 如何稳定反应体系使其长时间保持高效的反应速率, 需要进一步的探索; (3) ZVI 投加量较大时可能会产生聚积板结并沉降在水底, 阻碍 ZVI 与目标污染物的接触, 这导致投加的 ZVI 大多数不能被有效利用, 实际处理效果偏低。为避免此类情况, 可采用外加机械搅拌等方式保持 ZVI 颗粒与废水充分混合。(4) 作为水处理材料, ZVI 使用后需从被污染水体中分离, 这是一项具有挑战性的任务。目前所使用的方法包括人工分离和磁分离回收法等, 人工分离难度大、效率低, 而磁分离回收法则面临较高的经济成本。提升 ZVI 材料的分散性可在一定程度上解决其分离问题, 探究高效经济的分离技术有利于 ZVI 材料的进一步推广应用。(5) 铁的回收再利用也是值得关注的问题。反应过程中产生的 Fe(III) 矿物不仅能够吸附除磷, 还可通过热解过程制备具有优异电容和电导率的磁铁矿生物炭。但目前尚缺乏有效的回收手段, 且经济性较低, 如何对其高效回收利用还需要进一步的研究。(6) ZVI 还原硝酸盐的主要还原产物 NH_4^+ 是水处理过程中需要极力避免产生的物质, 会对水体造成二次污染, 但 NH_4^+ 的高转化率对于生物可利用氮的回收是有利的。

ZVI 材料在环境修复中具有显著的优势及发展前景。单独使用 ZVI 脱氮存在一定局限性, 采用 ZVI 复合材料或 ZVI 耦合微生物工艺等可有效提高 ZVI 的性能以及反应过程中对 N_2 的选择性。今后应该致力于探究各种修饰方法对 ZVI 材料还原硝酸盐反应过程和最终产物的影响, 通过开发新的制备方法进一步优化 ZVI 复合材料的结构和组成。此外, 生物法仍是中国处理含氮废水的主流工艺, ZVI 耦合微生物工艺满足了传统生物反硝化技术电子供体的需求, 具有广阔的应用前景和研究潜力。目前, 对于 ZVI 微生物耦合体系的硝酸盐去除机制缺乏统一的认识, 需要深入研究其脱氮原理以及参与反应的微生物及其代谢过程来帮助更好地从理论上对反应过程进行指导, 推动该工艺在实际工程中的应用。

参考文献:

- [1] BASTANI M, HARTER T. Source area management practices as remediation tool to address groundwater nitrate pollution in drinking supply wells[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 226: 103521.
- [2] JIA L, LIU H, KONG Q, *et al.* Interactions of high-rate nitrate reduction and heavy metal mitigation in iron-carbon-based constructed wetlands for purifying contaminated groundwater[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115285.
- [3] WANG H S, FENG C P, DENG Y. Effect of potassium on nitrate removal from groundwater in agricultural waste-based heterotrophic denitrification system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134830.
- [4] LIN S (林珊), WEI H S (韦会松), LIU J J (刘俊菊). Analysis of nitrate contamination status and causes in rural groundwater[J]. *China Health Industry (中国卫生产业)*, 2019, 16(22): 154-155.
- [5] MOSAFERI M, EJLALI A, NAZARI J. The health aspects of urmia county drinking water quality[J]. *Depiction of Health*, 2013, 4(2): 21-28.
- [6] 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.
- [7] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 388-403.
- [8] ZHANG H H, ZHAO Z F, LI S L, *et al.* Nitrogen removal by mix-cultured aerobic denitrifying bacteria isolated by ultrasound: Performance, co-occurrence pattern and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 26-36.
- [9] WOODWARD E E, EDWARDS T M, GIVENS C E, *et al.* Widespread use of the nitrification inhibitor nitrapyrin: Assessing benefits and costs to agriculture, ecosystems, and environmental health[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 1345-1353.
- [10] ILBERT M, BONNEFOY V. Insight into the evolution of the iron oxidation pathways[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2013, 1827(2): 161-175.
- [11] JOHNSON D B, KANAO T, HEDRICH S. Redox transformations of iron at extremely low pH: Fundamental and applied aspects[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 96.
- [12] YUAN M J (袁梦姣), WANG X H (王晓慧), ZHAO F (赵芳), *et al.* Research progress of zero-valent-iron microbial coupled system in remediating contaminated groundwater[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2021, 41(3): 1119-1131.
- [13] ZHOU D, LI Y, ZHANG Y B, *et al.* Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 168: 1-16.
- [14] HOSSEINI S M, TOSCO T. Integrating NZVI and carbon substrates in a non-pumping reactive wells array for the remediation of a nitrate contaminated aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 179: 182-195.
- [15] RODRÍGUEZ-MAROTO J, GARCÍA-HERRUZO F, GARCÍA-RUBIO A, *et al.* Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 804-809.
- [16] ZHAO F, XIN J, YUAN M J, *et al.* A critical review of existing mechanisms and strategies to enhance N_2 selectivity in groundwater nitrate reduction[J]. *Water Research*, 2022, 209: 117889.
- [17] LING L, PAN B, ZHANG W X. Removal of selenium from water with nanoscale zero-valent iron: Mechanisms of intraparticle reduction of Se(IV)[J]. *Water Research*, 2015, 71: 274-281.
- [18] LUO J H, SONG G Y, LIU J Y, *et al.* Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 435: 21-25.
- [19] PANG Y M, WANG J L. Various electron donors for biological nitrate removal: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021,

- 794: 148699.
- [20] SHIN K H, CHA D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 257-262.
- [21] HUANG Y H, ZHANG T C, SHEA P J, *et al.* Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(4): 1306-1315.
- [22] SOHN K, KANG S W, AHN S, *et al.* Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5514-5519.
- [23] SONG N F, XU J, CAO Y P, *et al.* Chemical removal and selectivity reduction of nitrate from water by (nano) zero-valent iron/activated carbon micro-electrolysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125986.
- [24] GHOSH A, DUTTA S, MUKHERJEE I, *et al.* Template-free synthesis of flower-shaped zero-valent iron nanoparticle: Role of hydroxyl group in controlling morphology and nitrate reduction[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(9): 2256-2264.
- [25] ZHANG Y, DOUGLAS G B, KAKSONEN A H, *et al.* Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1195-1203.
- [26] GIBERT O, ABENZA M, REIG M, *et al.* Removal of nitrate from groundwater by nano-scale zero-valent iron injection pulses in continuous-flow packed soil columns[J]. *Science of the Total Environment*, 2021: 152300.
- [27] VELIMIROVIC M, SIMONS Q, BASTIAENS L. Use of CAH-degrading bacteria as test-organisms for evaluating the impact of fine zerovalent iron particles on the anaerobic subsurface environment[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 338-345.
- [28] JIANG C, JIA L Y, HE Y L, *et al.* Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402: 246-252.
- [29] FU F, DIONYSIOU D D, LIU H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 194-205.
- [30] ZENG Y, WALKER H, ZHU Q. Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 605-616.
- [31] 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.
- [32] ALOWITZ M J, SCHERER M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 299-306.
- [33] ZHOU L (周玲), LI T L (李铁龙), QUAN H M (全化民), *et al.* Nitrate reduction by zero-valent iron from groundwater[J]. *Journal of Agro-Environment Science (农业环境科学学报)*, 2006, 25(2): 368-372.
- [34] YANG Y (杨燕), ZHU J P (朱静平). Main reactions in denitrification system with zero valent iron addition[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2021, 41(3): 77-82.
- [35] LIU M C (刘明朝), LIU P G (刘佩贵), CHEN X Q (陈学群), *et al.* Reasons discussion on decreasing removal rate of groundwater nitrate in zero-valent iron reduction process[J]. *Water Resources and Power (水电能源科学)*, 2018, 36(4): 49-52.
- [36] ZAWAIDEH L L, ZHANG T C. The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰-water systems[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(7): 107-115.
- [37] FAN X M, GUAN X H, MA J, *et al.* Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(8): 1028-1035.
- [38] FAN X M (范潇梦), GUAN X H (关小红), MA J (马军). Mechanisms and affecting factors of nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2008, 24(14): 5-9.
- [39] WEI A L, MA J, CHEN J J, *et al.* Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 595-605.
- [40] ZHANG Y, DOUGLAS G B, PU L, *et al.* Zero-valent iron-facilitated reduction of nitrate: Chemical kinetics and reaction pathways[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 1140-1150.
- [41] WANG H X (汪虹西), LIAO B (廖兵), LU T (卢涛), *et al.* Nitrate removal from groundwater by zero-valent iron-biochar composites[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2020, 14(12): 3317-3328.
- [42] JI M K, AHN Y T, ALI KHAN M, *et al.* Removal of nitrate and ammonium ions from livestock wastewater by hybrid systems composed of zero-valent iron and adsorbents[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32 (16): 1851-1857.
- [43] KIM I, CHA D K. Effect of low temperature on abiotic and biotic nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142410.
- [44] GUO X J, YANG Z, LIU H, *et al.* Common oxidants activate the reactivity of zero-valent iron (ZVI) and hence remarkably enhance nitrate reduction from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 146: 227-234.
- [45] KHALIL A M, ELJAMAL O, JRIBI S, *et al.* Promoting nitrate reduction kinetics by nanoscale zero valent iron in water via copper salt addition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 367-380.
- [46] LI S Y (李胜业), JIN C H (金朝晖), JIN X Q (金晓秋), *et al.* Removal of nitrate in groundwater by zero-valent iron packed columns[J]. *Journal of Agro-Environment Science (农业环境科学学报)*, 2004, 23(6): 1203-1206.
- [47] HAO Z W (郝志伟), LI L (李亮), MA L M (马鲁铭). Study on removal of nitrate from groundwater by zero-valent iron reduction process[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2008, 24(17): 36-39.
- [48] SU C, PULS R W. Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(9): 2715-2720.
- [49] YAO S T (姚松涛). Study on removal of nitrate from groundwater by zero-valent iron reduction process[D]. *Shenyang: Shenyang Jianzhu University (沈阳建筑大学)*, 2011.
- [50] TANG C L (唐次来). Simulation groundwater nitrate reduction by zero-valent iron in the Loess Plateau area[D]. *Yangling: Northwest A&F University (西北农林科技大学)*, 2007.
- [51] HAO Z W, XU X H, JIN J, *et al.* Science Letters: Simultaneous removal of nitrate and heavy metals by iron metal[J]. *Journal of Zhejiang University Science*, 2005, 6(5): 307-310.
- [52] 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.
- [53] YANG G C, LEE H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 884-894.
- [54] ZHANG J H, HAO Z W, ZHANG Z, *et al.* Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, 88(6): 439-445.
- [55] 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.
- [56] LI T L (李铁龙), LIU H S (刘海水), JIN Z H (金朝晖), *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) (吉林大学学报: 工学版)*, 2006, 30(2): 264-268.
- [57] YUAN S (袁帅), XIAO C (肖椿), CHU Z H (褚正虎), *et al.* Nitrate removal by coupled nanoscale zero-valent iron and autohydrogenotrophic denitrifying bacteria[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2019, 35(15): 43-47.
- [58] XIONG Z, ZHAO D Y, PAN G. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(4): 807-819.
- [59] NA J J (那娟娟), RAN J G (冉均国), GOU L (苟立), *et al.*

- Degradation of tetrachloride carbon by ultrasound synergized with nanoscale iron[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2005, 24(12): 1401-1404.
- [60] 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.
- [61] VILARDI G, DI PALMA L. Kinetic study of nitrate removal from aqueous solutions using copper-coated iron nanoparticles[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(3): 359-365.
- [62] KHALIL A M, ELJAMAL O, SAHA B B, *et al.* Performance of nanoscale zero-valent iron in nitrate reduction from water using a laboratory-scale continuous-flow system[J]. Chemosphere, 2018, 197: 502-512.
- [63] LIU H Y, GUO M, ZHANG Y. Nitrate removal by Fe₀/Pd/Cu nanocomposite in groundwater[J]. Environmental Technology, 2014, 35(7): 917-924.
- [64] SONG G L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys[M]//Corrosion of Magnesium Alloys. Sawston: Woodhead Publishing, 2011: 3-65.
- [65] ANBIA M, KAMEL L. Preparation of pyramids structured silicon as a support for nano sized zero valent iron particles for nitrate removal from water[J]. Silicon, 2018, 10(5): 1851-1859.
- [66] DONG L, LIN L, LI Q Y, *et al.* Enhanced nitrate-nitrogen removal by modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron treating simulated groundwater[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 213: 151-158.
- [67] DIAO Z H, QIAN W, LEI Z X, *et al.* Insights on the nitrate reduction and norfloxacin oxidation over a novel nanoscale zero valent iron particle: Reactivity, products, and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 541-549.
- [68] WANG J, LING L, DENG Z L, *et al.* Nitrogen-doped iron for selective catalytic reduction of nitrate to dinitrogen[J]. Science Bulletin, 2020, 65(11): 926-933.
- [69] HE Y H, LIN H, LUO M K, *et al.* Highly efficient remediation of groundwater co-contaminated with Cr (VI) and nitrate by using nano-Fe/Pd bimetal-loaded zeolite: Process product and interaction mechanism[J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114479.
- [70] LI P J, LIN K R, FANG Z Q, *et al.* Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 21-33.
- [71] WANG R, XU S Y, ZHANG M, *et al.* Iron as electron donor for denitrification: The efficiency, toxicity and mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 194: 110343.
- [72] SUN H W, WANG J, JIANG Y, *et al.* Rapid aerobic inactivation and facile removal of escherichia coli with amorphous zero-valent iron microspheres: Indispensable roles of reactive oxygen species and iron corrosion products[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3707-3717.
- [73] YU Y (于妍), LIU N (刘宁), LIAO Z G (廖祖刚), *et al.* Research progress of iron-type denitrification removal technology[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2022, 42(1): 83-91.
- [74] WANG C, XU Y, HOU J, *et al.* Zero valent iron supported biological denitrification for farmland drainage treatments with low organic carbon: Performance and potential mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 1044-1053.
- [75] LIU X H, WEI J, WU Y D, *et al.* Performances and mechanisms of microbial nitrate removal coupling sediment-based biochar and nanoscale zero-valent iron[J]. Bioresource Technology, 2021: 126523.
- [76] SU Z Q, ZHANG Y, JIA X, *et al.* Research on enhancement of zero-valent iron on dissimilatory nitrate/nitrite reduction to ammonium of *Desulfovibrio* sp. CMX[J]. Science of the Total Environment, 2020, 746: 141126.
- [77] GUO C, RAN J, VASILEFF A, *et al.* Rational design of electrocatalysts and photo (electro) catalysts for nitrogen reduction to ammonia (NH₃) under ambient conditions[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(1): 45-56.
- [78] LI N, WAN Y X, WANG X. Nutrient conversion and recovery from wastewater using electroactive bacteria[J]. Science of the Total Environment, 2020, 706: 135690.
- [79] BECKINGHAUSEN A, ODLARE M, THORIN E, *et al.* From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater[J]. Applied Energy, 2020, 263: 114616.
- [80] MA Y H, DAI W Q, ZHENG P R, *et al.* Iron scraps enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395: 122612.
- [81] AMOAKO-NIMAKO G K, YANG X, CHEN F. Denitrification using permeable reactive barriers with organic substrate or zero-valent iron fillers: Controlling mechanisms, challenges, and future perspectives[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(17): 21045-21064.
- (上接第 2004 页)
- [39] SHAHRAKI R S, BENALLY C, MOHAMED G E. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms[J]. Chemosphere, 2021, 264: 128455.
- [40] LIN J H, WANG S B. An effective route to transform scrap tire carbons into highly-pure activated carbons with a high adsorption capacity of ethylene blue through thermal and chemical treatments[J]. Environmental Technology & Innovation, 2017, 8(1): 17-27.
- [41] LIU W Y (刘雯燕), WANG X L (王晓露), LU Z J (卢振杰), *et al.* Study on supercapacitor performance of transition metal/activated carbon electrode[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning (辽宁科技大学学报), 2020, 43(3): 188-193.
- [42] ZHI M J, YANG F, MENG F K, *et al.* Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(1): 1592-1598.
- [43] BELLO A, MOMODU D Y, MADITO M J, *et al.* Influence of K₃Fe(CN)₆ on the electrochemical performance of carbon derived from waste tyres by K₂CO₃ activation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 209(1): 262-270.
- [44] WU L Q (武立强). Study on carbon black doped carbon nanofibers and their capacitive properties[D]. Tianjin: Tiangong University (天津工业大学), 2019.
- [45] GONG H X, WANG D, JIANG Y. Phosphorus-doped mesoporous carbon derived from waste tires as anode for K-ion batteries[J]. Materials Letters, 2021, 285: 128983.
- [46] PASSAPONTI M, ROSI L, SAVATANO M, *et al.* Recycling of waste automobile tires: Transforming char in oxygen reduction reaction catalysts for alkaline fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 427(1): 85-90.
- [47] ZHOU Z Y (周作艳). The modification and application of waste tire's pyrolytic carbon black[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2017.
- [48] ZHOU J, WANG J D, REN X H, *et al.* Surface modification of pyrolytic carbon black from waste tires and its use as pigment for offset printing ink[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(5): 654-659.
- [49] TIAN Q (田泉). The research on preparation for pyrolytic carbon black from used tire asphalt and performance for the mixture[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology (长沙理工大学), 2015.