

引用格式:江远飞,杨长河.纳米零价铁降解硝酸盐废水高效生成氮气研究进展[J].材料工程,2026,54(2):188-197.
JIANG Yuanfei, YANG Changhe. Research progress in efficient nitrogen generation *via* nitrate wastewater degradation by nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2): 188-197.

纳米零价铁降解硝酸盐废水高效生成 氮气研究进展

江远飞,杨长河*

(南昌大学 资源与环境学院,南昌 330031)

摘要:纳米零价铁(nZVI)因其元素含量丰富、还原性强、易回收等优点,常用于硝酸盐废水的还原降解。但其表面易钝化,使得高效反应难以持续,反应高度依赖酸性环境,且与目标反应物选择性较差,与硝酸盐废水反应生成物常以有毒物质氨氮占主导。为此,大量研究人员围绕纳米零价铁与硝酸盐废水高效反应生成无污染的氮气展开研究。本文首先阐述了单独纳米铁降解硝酸盐废水的过程机理,指出纳米铁单独降解硝酸盐废水中存在的局限性。并针对提高纳米铁降解硝酸盐效率及氮气生成率的强化措施进行了归纳总结。归纳发现,提升纳米铁降解硝酸盐效率的关键在于提供足够的质子及减少氧化物的负面影响。而提升氮气产率的主要措施有:(1)纳米铁本身化学性质或结构改变;(2)添加还原助剂;(3)耦合其他工艺。最后对强化纳米铁高效降解硝酸盐废水的多种措施进行点评展望。

关键词:纳米铁;硝酸盐废水;耦合;复合材料;氮气

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000619 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000619

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0188-10

Research progress in efficient nitrogen generation *via* nitrate wastewater degradation by nanoscale zero-valent iron

JIANG Yuanfei, YANG Changhe*

(College of Resources and Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Nanoscale zero-valent iron (nZVI) is used for the reductive degradation of nitrate wastewater due to its advantages, such as abundant elemental content, strong reducibility, and easy recoverability. However, its surface is prone to passivation, making efficient reactions difficult to sustain. The reaction is highly dependent on an acidic environment and has poor selectivity toward target reactants. The products of its reaction with nitrate wastewater are often dominated by toxic ammonia nitrogen. For this reason, numerous researchers have conducted studies focusing on the efficient reaction between nZVI and nitrate wastewater to generate pollution-free nitrogen gas. This paper first elaborates on the mechanism of nitrate wastewater degradation by nZVI alone and highlights its limitations. It then summarizes the enhancement measures to improve the nitrate-degradation efficiency and nitrogen-generation rate of nZVI. The summary shows that the key to improving the nitrate degradation efficiency of nZVI lies in providing sufficient protons and reducing the negative impact of oxides. The main measures to increase the nitrogen yield include three aspects. First is the modification of the chemical properties or structure of nZVI itself. Second is the addition of reducing additives. Third is the coupling with other processes. Finally, this paper comments on and prospects various measures for enhancing the efficient degradation of nitrate wastewater by nZVI.

Key words: nano iron; nitrate wastewater; coupling; composites; nitrogen

硝酸盐废水在生活中处处可见,如化肥、畜禽粪便、工业废水等含氮污染源的排放,这些污染会导致水体富营养化,并对人类生命健康造成严重威胁。当饮用水中硝酸盐质量浓度过高时,会在人体内转化为亚硝酸盐,增加患癌风险^[1]。在饮用水水质标准中明确规定地表水水源中硝酸盐质量浓度不得超过 10 mg/L,地下水水源中不超过 20 mg/L^[2]。

目前已经开发了各种方法用于降解硝酸盐废水,大致分为生物法、物理法及化学法^[3]。其中生物法为生物反硝化脱氮,具有经济性好、易规模化的优点。但反硝化细菌的生长环境较为苛刻,在低碳氮比条件下生物脱氮过程中往往还需添加额外碳源^[4]。物理法为:膜分离、离子交换、吸附法等^[5],该方法主要是通过膜等介质对水中的硝酸根离子进行拦截、分离和浓缩,没有降解作用,且介质的再生和维护烦琐,后期运行费用较高等问题。化学还原法分为电化学还原法、催化还原法和活泼金属还原法。电化学法原常用于降解硝酸盐废水高效制铵,随着电极材料性能的提高和组成的多样化逐渐用于还原硝酸盐生成氮气,虽然电化学法绿色高效,但存在电极损耗及能耗较大的问题^[6]。而催化还原法是将还原剂与催化剂相结合来达到去除硝酸盐的技术,具有简单高效的优点^[7]。常见的还原剂有 H₂、甲酸、甲酸钠、甲醇等,催化剂则多为贵金属。H₂还原剂难储存、造价贵,其他还原剂则存在自身污染水体难分离的问题。而催化剂制备过程复杂、难以多次重复使用等特点也限制了催化还原法在脱氮中的实际应用。活泼金属法常使用活泼金属,如:零价铝、零价镁、零价锌和零价铁,由于其还原性强、操作简单、还原过程维护简单等优点被用于水中硝酸盐的降解^[8]。其中铁元素来源丰富、价格低

廉,在活泼金属法去除硝酸盐中使用最为广泛^[9]。纳米零价铁(nZVI)是尺寸小于 100 nm 具有价格低廉、比表面积大、还原性强、反应活性优异等优点的颗粒,常用于水中硝酸盐的还原降解^[10]。Mossa Hosseini 等^[11]采用沙柱模型来模拟改性的双金属纳米铁/铜复合材料的迁移以及对硝酸盐的去除。结果表明,复合材料虽然对硝酸盐具有较好的去除率,但生成物主要为氨氮。单独纳米铁本身易团聚而降低反应活性、易氧化形成氧化层使得反应难以继续、易受外界环境因素,如反应环境高度依赖酸性条件等诸多限制。

为此,大量研究人员围绕纳米铁降解硝酸盐生成氮气及削弱其本身局限性展开研究。本文首先分析了单独纳米铁降解硝酸盐废水的过程机理及其局限,再进而对纳米铁持续高效降解硝酸盐废水及高氮气生产率的主要强化措施进行归纳总结,最后对强化措施进行了展望。

1 单独 nZVI 还原硝酸盐机理及其局限性

nZVI 去除硝酸盐的机理包括物理吸附和化学还原,如图 1 所示,反应分为 4 个步骤^[12]。I:当 nZVI 单独加入水溶液中时,质子和硝酸盐被物理吸附到 nZVI 的表面上,但其吸附效果有限;II:零价铁在氢离子的存在条件下生成亚铁离子并释放电子及质子氢用于硝酸盐的氧化还原;III:理论上亚铁离子也可以还原硝酸盐但效果微弱,此过程在酸性条件下亚铁离子最终以离子形态存在铁表面,而在接近非酸性环境下形成氧化层附着在铁表面;IV:产生的电子及质子氢用于硝酸盐及亚硝酸盐的还原生成,主要产物为氨氮及少量氮气。

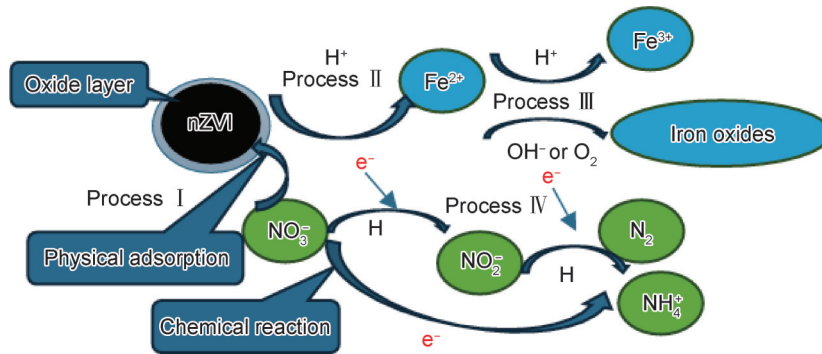
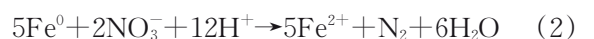
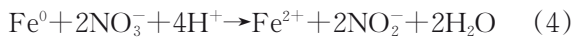
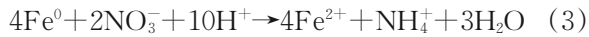


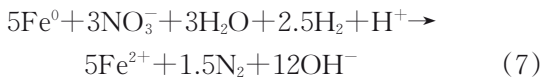
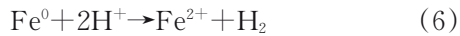
图 1 nZVI 去除 NO₃⁻ 机理过程图
Fig.1 Mechanistic process diagram of NO₃⁻ removal by nZVI

反应主要依靠从 nZVI 释放的电子用于硝酸盐还原,整个过程发生的化学反应如式(1)~(5)所示:

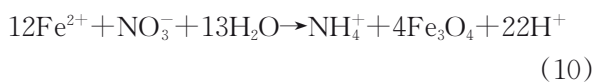
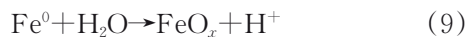
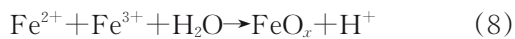




当溶液为酸性时,并以原子H作为电子供体,主要反应如式(6),(7)所示:



当溶液为中性条件时,以 Fe^{2+} 作为电子供体,主要反应如式(8)~(10)所示:



从反应机理可以发现,单独nZVI降解硝酸盐废水时存在如下局限:(1)纳米铁因磁性和易聚集性转化为微米零价铁(mZVI)降低了反应活性;(2)在反应未开始阶段nZVI因易氧化的特性表面形成了一层氧化层,阻碍了与反应了进程,使得反应高度依赖酸性环境^[13];(3)需注意在nZVI转移电子后,形成亚铁离子,由于 H^+ 消耗,导致溶液pH值的上升,亚铁离子被亚硝酸盐或溶解氧氧化在nZVI表面生成各种铁氧化物,而这降低了电子转移的速率^[14],降低了硝酸盐的还原效率;(4)单独nZVI降解硝酸盐反应终点主要产物为有毒性氨氮(大于90%)^[15]。除此之外,nZVI降解硝酸盐废水易受外界环境(如温度、溶解氧、其他离子等)影响^[16],抗干扰性较弱使得反应难以持续。

2 工艺参数对nZVI还原硝酸盐的影响

表1^[17-21]为工艺参数对nZVI还原硝酸盐的影响。其中pH值影响较大,酸性环境有利于氧化层的腐蚀,加快电子传递,但pH值过低时将发生析氢反应消耗过多nZVI。Zhang等^[17]发现初始pH值从1.92降低至1.22时,nZVI对硝酸盐的去除率从72%降至60%,并且通过调节水溶液pH值带来大量的阴离子,最终影响出水水质。温度可以增加反应活化分子从而加快反应效率,但是能耗大,通过温度提升水体反应效率不实际。Ji等^[18]研究了系统反应24h后 NO_3^- 的最大去除率在15、25、45℃下分别为70%、81%、85%。水中溶解氧对nZVI降解硝酸盐时氧气竞争nZVI释放的电子形成氧化层降低反应速率,酸性条件下可以破坏氧化层减弱这种影响^[19]。为此,溶解氧的存在加剧了反应对酸性条件的依赖。Liu等^[20]发现在投加nZVI的反应器中,随着初始硝酸盐质量浓度从20mg/L增至120mg/L,其对硝酸盐的去除率由45%左右升高到90%左右,但反应点位有限,超过阈值浓度后反应效率随浓度变化不大。而Su等^[21]考察了水中成分对nZVI降解硝酸盐反应效率的影响,发现大部分阳离子无显著影响,少部分为促进作用。大部分阴离子为抑制作用,其原因可能是其他阴离子与铁氧化物所形成的特定络合物吸附堵塞了nZVI表面的反应位点导致反应速率降低。而仅仅外界操作参数的变化主要影响反应速率,对反应最终进程结果很难起决定性作用,生成物主体为氨氮。

表1 nZVI去除 NO_3^- 影响因素

Table1 Influencing factors of NO_3^- removal by nZVI

Factor	Facilitated condition	Invalid condition	Suppression condition	Ref.
pH value	pH<7 but higher than 1.2		pH>7	[17]
Temperature	High temperature		Microtherm	[18]
Dissolved oxygen concentration	Low dissolved oxygen or no oxygen	In a strong acid environment(pH=2)	High dissolved oxygen	[19]
Nitrate concentration	Increase the dosage within the threshold	Exceeding the threshold concentration		[20]
Water composition	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{and Ni}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$, and organic matter	[21]

3 提高nZVI还原硝酸盐效率机理

要使nZVI还原硝酸盐的速率保持在可持续的水平,至少必须满足2个条件^[22]:(1)提供足够质子以促进硝酸盐的还原;(2)尽可能减少铁氧化物的不利影响。上文已提到工艺参数对nZVI还原硝酸盐效率的

影响,其中pH值起着主要作用。通过调节pH值提供足够质子不仅可以削弱铁氧化物的影响,加快电子传递速率,根据反应式(2)~(5)也直接参与还原硝酸盐的反应,增加反应物浓度。Khalil等^[19]研究发现当pH值低于2.5时,硝酸盐可几小时内被完全还原,而当pH值为4时,历时22天仅有约37%(质量分数,下同)的

硝酸盐被还原,效率大大提升。而添加的阳离子及部分酸性有机还原助剂在水解作用下可以提供了部分质子氢,对nZVI还原硝酸盐起到了促进作用。但复杂的自然水体常常难以人为调节,上述调节措施在实际应用场景中大大受限。为此,纳米铁的改性方向应为不断加强其抗干扰性和选择性。

而在中性条件下,通过一系列途径可以减轻氧化铁的不利影响:

其一,形成以nZVI为阴极的微观原电池,如添加阳离子(Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})和掺杂nZVI。研究发现零价铁和表面的铁(II)形成微电池比单独 Fe^{2+} 还原性更强能够促进硝酸盐的还原^[23]。Han等^[24]观察到单独的 Fe^{2+} 对硝酸盐的去除效率约为10%,在 Fe^{2+} 中加入零价铁后对比单独零价铁及 Fe^{2+} 还原效率及去除率大幅上升。而 Fe^{3+} 能提高反应速率是因为 Fe^{3+} 与nZVI的反应提高了 Fe^{2+} 含量间接提高硝酸盐还原速率。同理添加 Cu^{2+} 会促进铁的大量腐蚀,从而产生更多的电子用于硝酸盐的还原,使得去除效率比单独的nZVI更高^[25]。Khalil等^[19]发现 Cu^{2+} 的存在比单独使用nZVI提高了约3.5倍的去除效率,即硝酸盐还原时间从1 h减少到20 min。而掺杂nZVI复合材料能促进硝酸盐还原的主要原因是^[26]:(1)在微电解过程中原电池形成的相对电位差驱动产生更多的电子;(2)硝酸盐还原反应主要发生在掺杂物质表面,减少了硝酸盐与氧化铁对表面活性点位的竞争;(3)铁的高腐蚀速率使高浓度亚铁离子水解氧化或在掺杂物表面快速还原产生 H^+ ,使硝酸盐在近中性pH值下还原成为可能。Sparis等^[27]发现nZVI-5%Cu颗粒在20 min内可还原80%以上的硝酸盐,1 h内可完全去除,而未涂覆的nZVI在1 h内去除74.5%的硝酸盐,效率得到大幅提升。

其二,通过增加nZVI比表面积提高反应活性,如负载型nZVI复合材料。首先,用于负载的材料为多孔隙材料,其巨大的比表面和吸附能力使得污染物在材料表面浓缩从而加快反应速率。Jiang等^[28]发现在相同还原条件下,负载型ZVI复合材料对硝酸盐的还原效率往往是nZVI的0.5~2倍,不仅在中性环境下硝酸盐具有良好的去除率,在自然条件下存放七天受氧化影响也较小,具有一定的抗氧化能力。其次,纳米铁的初期合成受负载表面官能团的影响,对其粒径、分布和形态也有影响。如Jiang等^[29]发现载体带正电铵基比带中性氯甲基时更有利于形成更小的nZVI颗粒,从而增强其还原硝酸盐的反应性。最后,在相同的反应条件下,负载nZVI复合材料的活性高于只负载nZVI材料。

其三,提高纳米零价铁电子选择性。如硫化改性^[30],通过硫化试剂在nZVI表面形成的一层硫化物,不仅能抑制nZVI的团聚和氧化,还能抑制nZVI与非目标污染物的副反应使更多的nZVI与目标污染物反应,最终实现反应的高效进行。

4 nZVI 高效还原硝酸盐选择性生成 N_2 的策略

上述措施可以改善nZVI还原硝酸盐效率低的问题,但仍需改善 N_2 产率低下问题。大部分的掺杂改性及单一负载改性nZVI降解硝酸盐的 N_2 产率并没有大幅提升,这涉及多个方面的研究,如:掺杂比、负载量、改性材料的选择等。除此之外,有研究人员将nZVI添加除无机还原助剂外的有机还原助剂或耦合其他工艺降解硝酸盐都取得较好表现。为此,下文将对此展开详细探讨。

4.1 nZVI 结构改性降解硝酸盐废水

4.1.1 掺杂改性

掺杂nZVI材料通常由nZVI和一些高电极电位的金属或非金属组成,常见金属掺杂有Cu、Pd、Pt、Ni等金属,形成的复合材料类似于镉钒电池使得其在接近中性水环境下也能增强硝酸盐的还原能力。即使如此,大部分掺杂nZVI的 N_2 选择性仍然很低,而且掺杂金属造价成本过高使得难以推广使用。Liou等^[31]评估了分别在nZVI表面上沉积上Pd、Pt、Cu对促进nZVI催化硝酸盐的反应活性,活性大小为 $\text{Cu} > \text{Pd} > \text{Pt}$ 。在nZVI和Cu/nZVI系统中氨氮是主要终产物,并且发现40%的还原产物以亚硝酸的形式保留在Cu/nZVI系统中。而Cu-Pd/nZVI的三元合金催化材料催化还原硝酸盐过程中,Cu位上的 H_2 将硝酸盐还原为亚硝酸盐,而吸附在Pd位上的 H_2 将亚硝酸盐进一步还原为氨气或氮气。截至目前报道了许多掺杂金属改性研究,但受到了贵金属催化剂高成本的限制,为此,有研究人员采用较便宜的铝掺杂以解决掺杂金属贵重问题。Ma等^[32]采用了Fe-Al合金以替代Pd合金,在15 g/L (Fe:Al质量比为7:3)时反应最佳,反应时间150 min,不调节pH值的条件下,总氮去除率为98%,但是 N_2 选择性仅为19%,说明铝掺杂催化剂仍处于开发阶段。而对于非金属掺杂,Wang等^[33]设计了一种氮化碳包覆的掺杂氮化铁纳米颗粒,实验表明,该材料在高碳氮比为6004下仍具有高的 N_2 选择性(91%)和硝酸盐去除能力,但是复杂的制备工艺限制其大规模生产。通过开发或改善现有nZVI复合材料,使得nZVI的脱氮性能进一步优化,是今后研究的

重点方向。金属掺杂因金属具有良好的延展性可以采用机械球磨法大规模生产^[34],但是稀贵金属造价昂贵且有重金属溶出风险使得金属掺杂改性受限,对于非稀贵金属则存在研究较少及氮气转化率低问题。非金属掺杂有望解决上述问题,但非金属掺杂合成方法较为复杂,难以适应机械球磨法大规模生产而受限。

4.1.2 负载改性

氨是nZVI单独还原硝酸盐的最终产物,而负载nZVI的复合材料通过减弱纳米铁的团聚、降低其还原电位从而提高N₂生成率及反应效率。常见负载材料分为有机和无机载体,有机材料如:藻酸盐基质^[35]、聚合物苯乙烯阴离子交换剂^[36],无机材料如:纳米石墨烯^[37]、活性炭^[38]、生物炭^[39]、膨润土^[40]、高岭土^[41]等。简单负载单金属nZVI得益于负载材料的巨大吸附能力比单独nZVI有着较高的N₂生成率,但仍然较低。周雅琪^[38]发现活性炭:nZVI质量比为0.4时效果最好,虽然总氮去除率仅有20%,但比单独nZVI降解硝酸盐90%以上氨氮生成率还是有所提升。而相比单一的纳米铁负载材料较低N₂生成率,负载掺杂的纳米铁耦合了掺杂改性及负载改性的优点。如Shi等^[42]制备了负载型双金属纳米Fe-Pd粒子。结果表明,采用先负载Pd后负载Fe的方法制备的Fe/Pd催化剂对硝酸盐的去除效果显著(>95%)。N₂的选择性随Pd含量和溶液pH值的增加而增加,当pH值为6.75时,Fe/Pd-8%催化剂的N₂选择性最高为69.2%。目前,对于负载改性材料的制备常常使用液相还原法和碳热还原法^[43]。液相还原法是通过化学还原剂BH₄⁻还原水中的Fe²⁺或Fe³⁺,在水中生成悬浊的nZVI,或还原在负载材料的表面,实现负载改性,但此方法存在缺陷化学还原剂BH₄⁻为剧毒物质。而碳热还原法是指在高温下将含铁化合物还原成nZVI的方法,此过程中碳既是还原剂也是载体,但此合成法同样存在巨大能耗问题。新兴的绿色还原法采用提取植物中的天然还原性物质如;黄酮类、多酚类使Fe²⁺或Fe³⁺还原为nZVI,有望解决使用有毒化学还原试剂使用问题^[44]。但绿色合成法还存在还原不完全、纳米粒子较易团聚等问题,目前仍然处于研发阶段。

4.1.3 硫化改性

对于硫化改性纳米铁降解硝酸盐废水脱氮的研究较少,而是将其运用于有毒有机氮的降解,如:硝基苯^[45]。硫化改性纳米铁(S-nZVI)并不是单一的硫化铁,而是复杂的硫化物组成,这些硫化物改善了nZVI的疏水性能、电子转移性能^[30]。Choong等^[46]首次通过后硫法制备了核壳层状nZVI,实验表明

S-nZVI能够有效地还原NO₃⁻,并抑制副产物形成。其机理为nZVI上的S原子能够抑制H⁺和水的相互作用从而减少了S-nZVI上的H₂释放,从而导致接近100%的氮气选择性。S掺杂可以增强nZVI的疏水性,然而,过量掺杂增加了样品的亲水性,从而抑制了其NO₃⁻还原性能,实验表明nZVI的最佳S掺杂比为0.125%。对于硫改性纳米铁降解无机硝酸盐废水研究还比较少,且缺乏实际应用。但硫化改性具有提高nZVI反应选择性的巨大潜力,硫化试剂在nZVI表面形成一层硫化物,不仅能抑制nZVI的团聚和氧化,还能加快nZVI去除污染物的速率、抑制nZVI与非目标污染物的副反应使更多的nZVI与目标污染物反应^[47]、增大nZVI的活性pH值范围,不仅如此硫化改性会促进nZVI的电子向目标污染物传递,加速nZVI与目标污染物反应^[48],因此硫化改性成了研究人员研究的重点。在不同报道中,最佳S/Fe质量比都是不同的,最佳S/Fe质量比可能与S-nZVI的硫化方法、目标污染物、pH值、共存物质等都有关系,探究它们之间的关系,确定影响最佳S/Fe质量比的因素也是以后研究的方向之一。

4.2 添加还原助剂

添加还原助剂分为无机还原性物质和有机还原性物质,常见无机还原性物质有金属阳离子、氢气等还原助剂。金属阳离子如Fe²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺离子添加到nZVI还原硝酸盐的体系中会影响硝酸盐的还原^[24,49]。金属还原助剂不仅能够提高反应速率,还能提高硝酸盐的去除率,从而提高氮气生成量。添加氢气也可以促进nZVI还原硝酸盐生成N₂,但Fe表面缺乏对H₂的吸附点位,单独添加氢气对nZVI还原硝酸盐还原效率提升不大^[50]。Pb金属对氢气具有较好的吸附性能,但吸附在Pd位点上的H₂不能用于硝酸盐的还原,而吸附在Pd位上的H₂可以促进亚硝酸盐进一步还原为氨气或氮气。将金属Cu掺杂进Pd/nZVI复合材料,最终合成Cu-Pd/nZVI的三元合金催化材料^[51]。在Cu-Pd/nZVI催化还原硝酸盐过程中,Cu位上的H₂将硝酸盐还原为亚硝酸盐,而吸附在Pd位上的H₂将亚硝酸盐进一步还原为氨气或氮气,结果表明这种催化材料具有很高的硝酸盐降解率及氮气选择性,Lubphoo等^[52]发现Cu-Pd/nZVI催化剂在H₂存在下对硝酸盐去除率比无H₂时高20%。但由于氢气其较难储存、易爆炸、造价昂贵,使得此方法大大受限。

有机还原助剂的添加对nZVI还原硝酸盐的也有影响。首先,常见酸性有机还原助剂能够提供一定的质子,对表面氧化层具有一定的溶解作用且不会发生析氢反应:如草酸、柠檬酸等有机弱酸与内核结构零

价铁不会发生反应^[53-54]。其次,如添加有机还原剂EDTA与表面 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 发生络合反应,生成产物吸附在纳米铁表面从而降低了铁物质的氧化还原电位的能力使得反应物终点以氮气为主。最新发现添加有机还原剂产生的还原性自由基在此过程起到重要作用,如AN等^[55]研究了小分子羧酸(草酸)和柠檬酸活化产生的二氧化碳自由基($\text{CO}_2^{\cdot-}$)对 NO_2^- -N的还原作用,将亚硝酸根选择性还原为 N_2 。Liu等^[56]将HCOOH用作硝酸盐还原的空穴清除剂,在中性条件下他们发现当 NO_3^- 初始浓度为75 mg/L时,Cu-nZVI/ TiO_2 的 N_2 选择性为82%,而Cu-nZVI的 N_2 选择性为78%左右,证明是在此过程中产生了大量 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 使得氮气生成率大大提高,证明产生的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 能够提高硝酸盐降解速率且与硝酸盐反应产物为环境友好的氮气。对于添加还原性有机助剂目前仅仅局限于产生 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 还原性自由基,对于其他还原性自由基研究较少。而就有有机还原剂本身而言,大部分有机还原剂为毒性物质很容易导致水体变相污染。

4.3 纳米铁耦合其他工艺降解硝酸盐废水

4.3.1 纳米铁耦合生物脱氮降解硝酸盐

常见的生物脱氮在低碳氮比条件下往往难以取得良好的脱氮效果,需要添加额外碳源,而少量的nZVI就能显著提高低碳氮比下生物脱氮效率是因为nZVI显著改善了低C/N废水的反硝化过程中的缺电子现象,并且提高反硝化相关微生物和功能基因的相对丰度,在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,但在充足的碳源情况下nZVI表现为抑制生物脱氮的效果。You等^[57]发现在碳氮质量比为0和3.7条件下,在15 g/L的铁屑nZVI的加入显著提高了厌氧反应器中硝酸盐的去除率,零价铁作为微生物的电子供体有效解决了因碳源不足的缺电子现象^[58],而在碳氮比为7.4的足够的碳供应条件下,由 $\text{Fe}(\text{II})$ 的能量运输会引起产生过量ROS和RNS,细胞内ROS和RNS的积累,硝酸盐的还原效率将受到抑制。Feng等^[59]还从微生物和功能基因的相对丰度解释了,在一定碳氮比下添加nZVI能显著提高生物脱氮效率的原因。虽然nZVI抑制了部分异养反硝化细菌的生长,但增加了自养反硝化细菌的相对丰度形成一个共生体系,提高了反硝化系统的脱氮性能。

相比低碳氮比下添加碳源,不断增加nZVI存在氧化铁结垢沉淀影响传质的负面作用^[60]。并且在实际水体环境中持续的添加也不可忽略其带来的毒性对其他生物负面影响。研究人员旨在寻找一种铁氧化还原循环的持续高效脱氮。Hao等^[61]最新研究证实

了铁循环脱氮的可行性,实现了高效脱氮,在此研究中,仅需投加1 g/L的铁源。通过Fe氧化还原的循环实现脱氮,此过程不需要曝气和添加有机碳源,可以减少对铁源的需求和还原降解成本,它为废水脱氮提供了一种很有前途的方法。但在实际废水降解过程中,涉及多个反应途径,降解废水成分复杂,需要进一步的调查,以评估其实际适用性。

4.3.2 纳米铁电极材料耦合电催化降解硝酸盐

电催化还原硝酸盐技术具有效率高,环境友好的特点,但在大规模水降解时铁电极损耗极大。目前已经开发许多电催化材料:Ru、Pd、Pt、Cu、Mn用于电催化还原硝酸盐^[62-63],但贵重材料的稀缺造成高成本以及较差的稳定性限制其大规模实际应用,纳米零价铁因具有低成本、低毒性及出色的供电子能力被广泛使用。但 NO_3^- -N还原的电子转移导致硝酸盐高活化势垒和复杂的反应途径,导致电催化过程动力学缓慢,显示出高过电位和低选择性,在以往电催化还原硝酸盐常用于氨氮化肥的制备^[64]。Jiang等^[65]通过添加电解质 Cl^- 发现可以提高反应效率及氮气选择性。因为在电解过程中会产生氯的活性物种次氯酸根,而次氯酸根离子(OCl^-)可以氧化氨氮成 NO_3^- ,最后在阴极中 NO_3^- 被氧化成 N_2 。电解含氯溶液可以将对 N_2 的选择性提高到接近100%,但在此过程中将产生大量有毒浓氯胺废水。

为此,研究人员试图利用电极材料的改性实现电催化还原硝酸盐直接生成 N_2 。但铁基电极催化剂的缺点在此是不可避免的,例如铁纳米颗粒聚集、腐蚀和脱落。研究发现巧妙的电极结构设计,如碳包裹、纳米颗粒包覆和复合结构的应用,大大提高了nZVI电极的电催化活性和重复使用率。如Shuai等^[66]将铁颗粒密封在碳微球($\text{Fe}@\text{C}$)中,其中铁含量为74%,实验发现最终其硝酸盐最大去除量为1816 mg/g,在硫酸钠体系中48 h的 N_2 选择性为98%。Lan等^[67]采用静电纺丝法制备了 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}-\text{NCNF}$ 纳米复合材料,并嵌入超高N掺杂含量的碳纳米纤维,制备的 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}-\text{NCNF}$ 纳米结构具有分散性好、反应空间大、骨架互联等特点。结果表明,该催化剂具有超高的氮选择性,6 h内电催化产生的 N_2 可达95%,12 h内接近100%,并且最大脱氮量可达2928.42 mg/g,不仅大大提高了有效成分的利用率,而且具有良好的稳定性。从环境角度来看,硝酸盐电化学还原技术能够将硝酸盐转化为良性 N_2 ,具有效率高、环境友好的特点,是硝酸盐还原最有前途的方法之一,但在大规模水降解时铁电极损耗和电能消耗极大因此受限。

4.3.3 耦合光催化还原硝酸盐

将nZVI加载在半导体光催化剂上(如TiO₂)以增加光对硝酸盐还原的促进作用。nZVI和nZVI/TiO₂都可以有效去除硝酸盐,在紫外光照射下,Cu-nZVI/TiO₂和nZVI/TiO₂的N₂选择性高于无TiO₂催化剂的,在nZVI系统中发现大部分硝酸盐转化为氨而只有10%转化为N₂,相比之下,在TiO₂/nZVI系统中约40%的硝酸盐转化为N₂^[68]。归其原因可能是:(1)可以防止nZVI氧化成更高氧化物质,保持高浓度的Fe²⁺离子,而Fe²⁺离子对NO₃⁻具有还原作用,同时也延迟了nZVI上表面氧化物层的形成^[68];(2)在催化剂TiO₂的帮助下将释放大量的H₂,这将进一步促进硝酸盐的还原^[69];(3)产生的光生电子有助于硝酸盐还原,也可以还原氧化的铁物质^[70]。不仅如此,因为TiO₂具有较大的带隙(3.2 eV),这意味着激活只能在UV中照射发生,通过TiO₂的掺杂nZVI改性以促进可见光的吸收,实现TiO₂在太阳辐射下的太阳能效率^[71]。Gadhi等^[72]设计了一种3D打印结构的黏土过滤器并涂覆铁掺杂的二氧化钛(Fe-TiO₂),相比于3.2 eV的原始TiO₂,所获得的涂层的光学能量带隙约为2.8 eV。结果显示,Fe-TiO₂涂层黏土过滤器在自然阳光下具有很高的应用潜力。除了TiO₂半导体型光催化剂,Cai等^[73]设计了一种非半导体新型光催化剂(Cu@Fe-Cu-CuFe₂O_{4-x}),通过两步还原过程选择性地将NO₃⁻还原为N₂。先用新型光催化剂在60 min内将91.0%的NO₃⁻还原为52.3%的NO₂⁻和39.4%的N₂;再将H₂C₂O₄和H₂O₂引入到步骤1的生成物中,以通过Fe²⁺和Fe³⁺催化和UV辐射促进CO₂⁻的形成,从而促进NO₂⁻选择性还原为N₂。当H₂C₂O₄和H₂O₂投加量均为4.0 mmol·L⁻¹,反应时间为30 min时,NO₂⁻的去除率达到100%,N₂的选择性为83.0%。但就目前研究而言,nZVI耦合光催化还原硝酸盐机理过程还未得到确切的解释。Gadhi等^[72]对其光催化NO₃⁻还原的可能机制解释为在阳光照射下,涂覆在黏土过滤器上的Fe-TiO₂被光激发并释放羟基(·OH),超氧阴离子自由基(O₂⁻)穿过黏土过滤器可以攻击NO₃⁻,并光催化还原成NO和NO₂-N,最终还原成N₂,但此过程机理未得到确切的论证。

5 结束语

单独nZVI降解硝酸盐废水确实存在许多局限,已存在诸多强化措施以提高nZVI降解硝酸盐效率及氮气生成率,但这些措施本身仍存在局限,下面是具体展望:

(1)nZVI受限于外界环境影响,如:pH值、温度、水体成分、溶解氧等,尤其是pH值的影响。通常在酸性条件下才能有效去除硝酸盐,而在碱性环境下易形成氧化层降低降解速率。但在实际自然水体中不能轻易改变水体pH值、温度、水体成分,因此通过调节外部参数的措施大大受限。硫化改性可以提高对目标污染物的选择性,特别是目前采用绿色还原法合成硫化纳米铁,大大降低合成条件是目前研究重点。

(2)纳米铁耦合降解硝酸盐,如耦合电催化在实验中表现出巨大的优势,但是在复杂水体的实际应用仍缺乏经验,对于体量巨大的自然水体(如湿地、湖泊等)将变得束手无策,需要不断加强纳米铁耦合生物脱氮在如上水体中的相互作用机理研究。不仅如此,还需不断降低其降解能耗,开发新型廉价电极减少电极成本及损耗。而nZVI耦合光催化降解硝酸盐仍需提升在自然光下的N₂生成率,但过程机理还未得到有效的研究证明,还需深入探究。

(3)通过直接添加还原助剂将影响水质,甚至毒性远远强于目标污染物,如有机还原助剂草酸、甲醇、乙酸等,而还原性无毒气体H₂因成本昂贵且难储存等问题,大大限制其应用。

(4)结构改性降解硝酸盐,在带来高效高选择性的同时,其合成方法也变得更为复杂,将不断增加降解成本,使得适合大规模量产的机械球磨法难以满足改性要求。绿色合成法作为新兴合成法具有绿色、低能耗的优点,但其纳米铁的形成机理复杂仍处于研究阶段。

参考文献

- [1] SHUBAIR T, ELJAMAL O, KHALIL A M E, et al. Novel application of nanoscale zero valent iron and bimetallic nano-Fe/Cu particles for the treatment of cesium contaminated water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 4253-4264.
- [2] FEWTRILL L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion[J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(14): 1371-1374.
- [3] 项华明. 水中硝酸盐氮的测定及处理[J]. 清洗世界, 2021, 37(10): 50-51.
XIANG H M. Determination and treatment of nitrate nitrogen in water[J]. Cleaning World, 2021, 37(10): 50-51.
- [4] SALMINEN J M, PETÄJÄJÄRVI S J, TUOMINEN S M, et al. Ethanol-based *in situ* bioremediation of acidified, nitrate-contaminated groundwater[J]. Water Research, 2014, 63: 306-315.
- [5] WANG J L, CHU L B. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process[J]. Biotechnology Advances, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [6] MARTÍNEZ J, ORTIZ A, ORTIZ I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 42-59.

- [7] 王颖,辛杰,李雪,等.化学催化还原地下水中硝酸盐的研究进展[J].水处理技术,2010,36(7):14-19.
WANG Y, XIN J, LI X, et al. Chemical catalytic reduction of nitrate in groundwater[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(7):14-19.
- [8] 范彬,黄霞.化学反硝化法脱除地下水中的硝酸盐[J].中国给水排水,2001,17(11):27-31.
FAN B, HUANG X. Chemical denitrification process for nitrate removal from ground water[J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(11):27-31.
- [9] HWANG Y H, KIM D G, SHIN H S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3):1513-1521.
- [10] EZZATAHMADI N, AYOKO G A, MILLAR G J, et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312:336-350.
- [11] MOSSA HOSSEINI S, ATAIE-ASHTIANI B, KHOLGHI M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column[J]. Desalination, 2011, 276(1/2/3):214-221.
- [12] 张笑天,张阳阳,祖波,等.改性纳米零价铁去除地下水硝酸盐的研究[J].工业水处理,2023,43(3):87-95.
ZHANG X T, ZHANG Y Y, ZU B, et al. Research on nitrate removal from groundwater by modified nano-zerovalent iron[J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(3):87-95.
- [13] 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.
- [14] BAE S, COLLINS R N, WAITE T D, et al. Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: a critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21):12010-12025.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHANG Y P, 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.
- [18] JI M K, AHN Y T, KHAN M A, 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.
- [19] KHALIL A M E, 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.
- [20] 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.
- [21] SU C M, 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.
- [22] HASHEMI S Y, MOUSAVI S, AGHAALI E. Nitrate removal from aqueous solutions using granular activated carbon modified with iron nanoparticles [J]. International Journal of Engineering, Transactions B: Applications, 2018, 31(4):554-563.
- [23] WILLIAMS A G B, SCHERER M M. Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at the iron oxide-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(18):4782-4790.
- [24] HAN L C, YANG L, WANG H B, et al. Sustaining reactivity of Fe⁰ for nitrate reduction *via* electron transfer between dissolved Fe²⁺ and surface iron oxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 308:208-215.
- [25] SUZUKI T, MORIBE M, OYAMA Y, et al. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: equilibrium and kinetics studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183:271-277.
- [26] VILLEN-GUZMAN M, PAZ-GARCIA J M, ARHOUN B, et al. Chemical reduction of nitrate by zero-valent iron: shrinking-core *versus* surface kinetics models [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(4):1241.
- [27] SPARIS D, MYSTRIOTI C, XENIDIS A, et al. Reduction of nitrate by copper-coated ZVI nanoparticles [J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(13/14/15):2926-2933.
- [28] JIANG Z M, ZHOU H G, CHEN C, et al. The enhancement of nitrate reduction by supported Pd-Fe nanoscale particle [J]. Science of Advanced Materials, 2015, 7(9):1734-1740.
- [29] JIANG Z M, LV L, ZHANG W M, 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.
- [30] WU G C, KONG W J, GAO Y, et al. Removal of chloramphenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate: performance, salt resistance, and reaction mechanisms [J]. Chemosphere, 2022, 286:131876.
- [31] LIOU Y H, LIN C J, WENG S C, et al. Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetals [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7):2482-2488.
- [32] MA X, ZHENG L, LI Z F, et al. Nitrate reduction through Al-Fe alloy catalyst: effects of activation pre-treatment method and alloy type [J]. Water, 2023, 15(17):3122.
- [33] 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.
- [34] SHASHANKA R, UZUN O, CHAIRA D. Synthesis of nanostructured duplex and ferritic stainless steel powders by dry milling and its comparison with wet milling [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2019:5-14.
- [35] LEE C S, GONG J Y, HUONG C V, et al. Macroporous alginate substrate-bound growth of Fe⁰ nanoparticles with high redox activities for nitrate removal from aqueous solutions [J]. Chemical

- Engineering Journal, 2016, 298:206-213.
- [36] JIANG Z M, ZHANG S J, PAN B C, et al. A fabrication strategy for nanosized zero valent iron (nZVI)-polymeric anion exchanger composites with tunable structure for nitrate reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 233:1-6.
- [37] LYU Z B, LIU W T, CHI Z F. Enhanced nitrate removal using *in situ* reactive zone with reduced graphene oxide supported nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(18):53605-53615.
- [38] 周雅琪. 纳米铁炭复合材料去除地下水中硝酸盐研究[D]. 成都:成都理工大学, 2015.
ZHOU Y Q. Nitrate in groundwater removed by nano iron-carbon composite [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [39] 崔宇娜. 生物炭载体对于纳米零价铁去除水中硝酸盐性能的持久性及强化性研究[D]. 西安:西北大学, 2020.
CUI Y N. Study on the persistence and strengthening of biochar support for nano-zero-valent iron on nitrate removal in water[D]. Xi'an: Northwest University, 2020.
- [40] ZHANG Y, LI Y M, LI J F, et al. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: nanoscale zero valent iron supported on pillared clay [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171 (2) : 526-531.
- [41] CAI X, GAO Y, SUN Q, et al. Removal of co-contaminants Cu (II) and nitrate from aqueous solution using Kaolin-Fe/Ni nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244:19-26.
- [42] SHI J L, LONG C, LI A M. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe-Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286:408-415.
- [43] 张小毛, 陈维芳, 晏长成, 等. 液相还原和碳热法制备纳米零价铁/活性炭复合材料的比较研究[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(3):129-135.
ZHANG X M, CHEN W F, YAN C C, et al. Comparative study on synthesis of nano zero-valent iron/activated carbon produced by liquid reduction and carbonthermal treatment[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2015, 26(3):129-135.
- [44] HUANG L L, WENG X L, CHEN Z L, et al. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 130:295-301.
- [45] ZHANG D J, SHEN J Y, SHI H F, et al. Substantially enhanced anaerobic reduction of nitrobenzene by biochar stabilized sulfide-modified nanoscale zero-valent iron: process and mechanisms[J]. Environment International, 2019, 131:105020.
- [46] CHOONG C E, YOON S Y, WONG K T, et al. Hydrophobic sulfur core-shell layered metallic iron for nitrate reduction with nearly 100% dinitrogen selectivity: mechanism and field studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454:140083.
- [47] SU Y M, JASSBY D, SONG S K, et al. Enhanced oxidative and adsorptive removal of diclofenac in heterogeneous Fenton-like reaction with sulfide modified nanoscale zerovalent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(11):6466-6475.
- [48] RAJAJAYAVEL S R C, GHOSHAL S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron[J]. Water Research, 2015, 78:144-153.
- [49] TANG C L, ZHANG Z Q, SUN X N. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 231/232:114-119.
- [50] HAMMAM A, NASR M I, ELSADEK M H, et al. Studies on the reduction behavior of iron oxide pellet fines with hydrogen gas: mechanism and kinetic analysis [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(3):1289-1302.
- [51] HAMID S, BAE S, LEE W, et al. Catalytic nitrate removal in continuous bimetallic Cu-Pd/nanoscale zerovalent iron system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(24):6247-6257.
- [52] LUBPHOO Y, CHYAN J M, GRISDANURAK N, et al. Influence of Pd-Cu on nanoscale zero-valent iron supported for selective reduction of nitrate [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 59:285-294.
- [53] SONG X J, CHEN Z H, WANG X M, et al. Ligand effects on nitrate reduction by zero-valent iron: role of surface complexation [J]. Water Research, 2017, 114:218-227.
- [54] SINGH K P, SINGH A K, GUPTA S. Optimization of nitrate reduction by EDTA catalyzed zero-valent bimetallic nanoparticles in aqueous medium[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(9):3914-3924.
- [55] AN B H, HE H N, DUAN B H, et al. Selective reduction of nitrite to nitrogen gas by CO₂ anion radical from the activation of oxalate[J]. Chemosphere, 2021, 278:130388.
- [56] LIU Y, LEE J C, ZHAO Y H, et al. A novel preparation approach and denitrification performance of TiO₂/Fe⁰ photocatalysts[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(7):3125-3131.
- [57] YOU G X, WANG C, HOU J, et al. Effects of zero valent iron on nitrate removal in anaerobic bioreactor with various carbon-to-nitrate ratios: bio-electrochemical properties, energy regulation strategies and biological response mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419:129646.
- [58] LIU C L, GUO Z R, ZHANG H R, et al. Single-cell Raman spectra reveals the cytochrome *c*-mediated electron transfer in nanoscale zero-valent iron coupled denitrification process[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454:140241.
- [59] FENG Z T, MA X, SUN Y J, et al. Promotion of nitrogen removal in a denitrification process elevated by zero-valent iron under low carbon-to-nitrogen ratio [J]. Bioresource Technology, 2023, 386:129566.
- [60] WANG R, YANG C, WANG W Y, et al. An efficient way to achieve stable and high-rate ferrous ion-dependent nitrate removal (FeNiR): batch sludge replacement[J]. Science of the Total Environment, 2020, 738:139396.
- [61] HAO X J, ZENG W, LI J M, et al. High-efficient nitrogen removal with low demand of Fe source and mechanism analysis driven by Fe(II)/Fe(III) cycle[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481:148702.
- [62] GRANDA-MARULANDA L P, BUILES S, KOPER M T M,

- et al. Influence of van der Waals interactions on the solvation energies of adsorbates at Pt-based electrocatalysts [J]. *ChemPhysChem*, 2019, 20(22): 2968-2972.
- [63] ISLAM M N, ABIR A Y, AHMED J, et al. Electrocatalytic oxygen reduction reaction at FeS₂-CNT/GCE surface in alkaline medium [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 941: 117568.
- [64] WU Y H, KONG X D, SU Y C, et al. Thiol ligand-modified Au for highly efficient electroreduction of nitrate to ammonia [J]. *Precision Chemistry*, 2024, 2(3): 112-119.
- [65] JIANG P Y, ZHOU T S, BAI J, et al. Nitrogen-containing wastewater fuel cells for total nitrogen removal and energy recovery based on Cl[•]/ClO[•] oxidation of ammonia nitrogen [J]. *Water Research*, 2023, 235: 119914.
- [66] SHUAI D M, CHOE J K, SHAPLEY J R, et al. Enhanced activity and selectivity of carbon nanofiber supported Pd catalysts for nitrite reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2847-2855.
- [67] LAN Y, CHEN J L, ZHANG H, et al. Fe/Fe₃C nanoparticle-decorated N-doped carbon nanofibers for improving the nitrogen selectivity of electrocatalytic nitrate reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15853-15863.
- [68] PAN J R, HUANG C, HSIEH W P, et al. Reductive catalysis of novel TiO₂/Fe⁰ composite under UV irradiation for nitrate removal from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84: 52-55.
- [69] LUCCHETTI R, ONOTRI L, CLARIZIA L, et al. Removal of nitrate and simultaneous hydrogen generation through photocatalytic reforming of glycerol over “*in situ*” prepared zero-valent nano copper/P25 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 539-549.
- [70] SÁ J, AGÜERA C A, GROSS S, et al. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 192-200.
- [71] KOBWITTAYA K, SIRIVITHAYAPAKORN S. Photocatalytic reduction of nitrate over TiO₂ and Ag-modified TiO₂ [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18(4): 291-298.
- [72] GADHI T A, ALI BHURT I, QURESHI T A, et al. Photocatalytic denitrification of nitrate using Fe-TiO₂-coated clay filters [J]. *Catalysts*, 2023, 13(4): 729.
- [73] CAI L, GUO J R, LIU T, et al. Selective photo-reduction of nitrate to nitrogen with a two-step process by a KBH₄/Cu (II) modified CuFe₂O₄ photocatalyst [J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 10462-10475.

收稿日期: 2024-09-04; 录用日期: 2024-10-18

通讯作者: 杨长河 (1977—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为水处理新技术, 联系地址: 江西省南昌市红谷滩新区前湖大道南昌大学资源与环境学院 (330031), E-mail: chyang@ncu.edu.cn

(本文责编: 齐 新)