

ZnFe₂O₄/NG 光催化同时脱除 亚硝态氮与氨氮的研究

叶 嘉, 刘守清*

(苏州科技大学 化学生物与材料工程学院, 江苏 苏州 215009; 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 采用水热法合成氮杂石墨烯负载的铁酸锌(ZnFe₂O₄/NG)杂化催化剂, 并利用 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、拉曼光谱以及紫外-可见漫反射光谱等方法对催化剂进行了表征。以 ZnFe₂O₄/NG 为光催化剂开展了同时脱除亚硝态氮与氨氮的研究, 考察了 pH 值、催化剂用量、氮杂石墨烯含量、氨氮初始浓度等对光催化脱除亚硝态氮与氨氮的影响。结果表明, 在厌氧条件下, pH=9.5 的亚硝态氮与氨氮混合溶液中, 当 ZnFe₂O₄/NG(NG 5.0 wt%)用量为 1.5 g·L⁻¹, 亚硝态氮与氨氮初始浓度分别为 50 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ 时, 白光光照 3 h, 亚硝态氮与氨氮的脱氮率分别达到 90.95% 和 62.84%。随后将溶液曝气 30 min, 继续光照 10 h 后, 亚硝态氮、氨氮和总氮的脱氮率分别达到 92.04%、89.44% 和 90.31%。实现了光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的目标。

关键词: 铁酸锌/氮杂石墨烯; 亚硝态氮; 氨氮; 光催化; 同时脱除

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 2096-3289(2019)04-0036-07

传统的脱氮技术是利用微生物的硝化与反硝化作用处理污水。硝化法是在厌氧条件下通过硝化细菌将氨氮(Ammonia-N, NH₃-N, 简称为 AN)转化为亚硝酸根和硝酸根;反硝化法是在好氧条件下将亚硝酸根和硝酸根转化为氮气放出,从而实现脱氮。但由于微生物受环境温度、泥龄、营养成分等因素影响较大,当废水水质无法满足微生物正常生长条件时,比如重金属废水^[1]、高浓度氨氮废水^[2]、无碳源污水^[3]及含抗生素的废水等均不适于生物脱氮,需要开发新的脱氮技术。笔者曾经报道了光催化氧化氨氮脱氮的方法^[4-8],但光催化同时脱除亚硝态氮(Nitrite-N, NO₂⁻-N, 简称为 NN)和氨氮的研究则很少报道^[9]。笔者用 ZnFe₂O₄ 作为主体催化剂,通过负载氮杂石墨烯(NG)制备得到了铁酸锌/氮杂石墨烯(ZnFe₂O₄/NG)杂化光催化剂。利用该杂化光催化剂,开展了光催化同时脱除亚硝酸根和氨氮的研究,优化了同时脱除亚硝态氮与氨氮的工艺条件。

1 实验部分

1.1 化学试剂

Fe(NO₃)₃·9H₂O 购自天津市大茂化学试剂厂;Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 KMnO₄ 购自南京化学试剂厂;NaOH 和石墨粉购自中国上海试剂总厂;CO(NH₂)₂ 购自上海埃彼化学试剂有限公司。

1.2 氧化石墨烯的制备

首先采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO)^[10],准确称量 1.0 g 石墨粉(用 5%稀盐酸洗涤 2-3 次,再用去离子水洗至中性,烘干得到)于 500 mL 烧杯中,置入水浴锅中,在冰水(0 ℃)环境下持续搅拌。准确量取浓硫酸 15.0 mL 缓慢滴加至石墨粉悬浊液中,混合均匀。准确称取高锰酸钾 3.0 g,缓慢加入上述混合液

[收稿日期] 2018-03-29

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(21576175);江苏省产业前瞻项目(BE2015190);苏州科技大学研究生创新项目(SKCX16_066)

[作者简介] 叶 嘉(1992—),女,江苏徐州人,硕士研究生,研究方向:环境技术与材料。

*通信作者:刘守清(1962—),男,博士,教授,硕士生导师,E-mail:shouqing_liu@163.com。

中。搅拌 30 min,控制温度不超过 20 ℃。准确量取去离子水 45 mL,缓慢滴加入上述混合液,待搅拌均匀,再缓慢滴加过氧化氢溶液(10%,150 mL),室温下搅拌 24 h。静置,洗涤至中性,取下层混合液,在 60 ℃真空干燥箱中干燥 24 h,即得 GO。

1.3 NG 的制备

准确称取 80 mg 的 GO,超声分散于 50 mL 去离子水中。准确称取 24.0 g 尿素加入到上述溶液,混合均匀后加水至 80 mL,超声溶解 60 min 移至高压水热反应釜中,在 170 ℃下密闭加热 12 h。待样品冷却到室温,用去离子水洗涤、过滤,在 60 ℃真空干燥箱中干燥 24 h,即得 NG。

1.4 ZnFe₂O₄/NG 的合成

准确称取 1.785 0 g Zn(NO₃)₂·6H₂O (6 mmol)和 4.848 0 g Fe(NO₃)₃·9H₂O (12 mmol)磁力搅拌下溶于 20.0 mL 去离子水中。称量 72.3 mg NG(ZnFe₂O₄ 5.0 wt%)溶于 10 mL 去离子水中超声分散 1 h,将锌盐与铁盐混合液加入到 NG 悬浮液中,磁力搅拌 1 h。准确称量 2.40 g 氢氧化钠溶于 10 mL 去离子水中,缓慢滴加到上述悬浮液中,持续搅拌 1.5 h。最终,溶液总体积控制在 60 mL 左右,将悬浮液转移到 100 mL 不锈钢高压反应釜中,置于烘箱升温至 180 ℃保持 8 h。自然冷却样品到室温,然后洗涤、过滤,在 60 ℃真空干燥箱中干燥 24 h,即得 ZnFe₂O₄/NG 杂化光催化剂。类似地,可制得 ZnFe₂O₄。

1.5 催化剂表征

X-射线粉末衍射法(XRD,X-射线粉末衍射仪,型号:D/max 2500 pC 型)表征催化剂的晶相结构。X 射线源是 Cu-Kα,辐射波长为 0.154 nm,管电压和管电流分别为 40 kV、40 mA。透射电子显微镜(TEM,型号:Tecnaig220 型,美国 FEI 公司)用于表征催化剂形貌和颗粒大小。紫外-可见漫反射光谱法(UV-Vis DRS,紫外-可见漫反射光谱仪,型号:岛津 UV 3600plus 型)测定样品的漫反射光谱。在 633 nm 激光激发下测定样品的拉曼光谱(拉曼光谱仪,型号:LabRam HR800 型)。

1.6 光催化脱氮实验

首先通过 N₂ 鼓泡 30 min 去除水中溶解氧形成厌氧环境,加入 50 mg·L⁻¹ NO₂⁻-N 和 100 mg·L⁻¹ NH₃-N 后,经 1 mol·L⁻¹ NaOH 调节反应液的 pH=9.5 左右,再加入 0.375 g 催化剂。以 300 W 汞灯作为光源,光催化实验在光催化反应仪(BL-GHX-V,上海比朗仪器有限公司)中进行,如图 1 所示,通过石英冷阱维持反应温度在 25 ℃左右。第一阶段厌氧光催化反应 3 h,隔 30 min,取 3 mL 溶液测定亚硝态氮、氨氮与硝态氮的浓度。检测过程中,亚硝态氮、硝态氮、氨氮三种物质分别检测,避免相互干扰。亚硝态氮的分析测定采用 N-(1-萘基)乙二胺光度法,硝态氮的分析测定采用紫外分光光度法,氨氮采用国标纳氏试剂比色法。为了实现亚硝态氮与氨氮的完全脱除,将剩余的氨氮溶液曝气 30 min 形成好氧环境,进行第二阶段的光催化反应,同时用氢氧化钠维持 pH=9.5 左右,脱除残余的氨氮,以实现总氮的完全脱除。

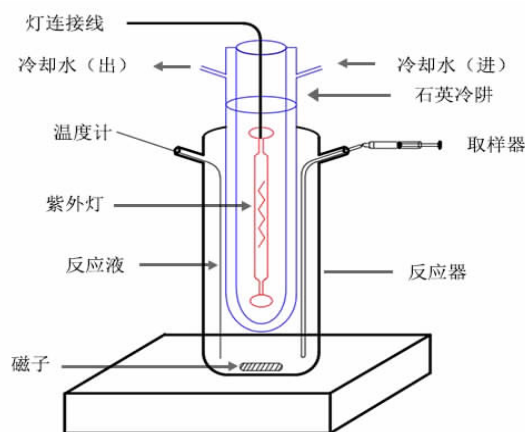


图 1 光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的实验装置

2 结果与讨论

2.1 X-射线粉末衍射表征

图 2 为 NG、ZnFe₂O₄、ZnFe₂O₄/NG 的 XRD 衍射图谱。曲线 a 为 NG 的衍射图,曲线 b 在 2θ=29.84、35.14、42.77、53.06、56.59、61.98、70.13、73.58 和 78.35°处的衍射峰分别对应 ZnFe₂O₄ 的衍射面(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)和(444),与 ZnFe₂O₄ 标准图谱(JCPDS22-1012)一致。比较曲线(b)和(c)可以看出,ZnFe₂O₄/NG 的衍射图谱与 ZnFe₂O₄ 基本一致,同时在 ZnFe₂O₄/NG 衍射图中在 26.2°处观察到 NG 的

(002)面衍射峰,表明NG较好地分散于催化剂中。

根据曲线b和c中(311)晶面衍射峰的半峰宽,按照 Scherrer 公式

$$D=K\lambda/(W\cos\theta)$$

可以计算出 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 、 ZnFe_2O_4 的粒径大小。其中 D 为晶粒的平均粒径; K 为晶粒形状因子,取 0.89; λ 为 X 射线波长,取 0.154 nm; W 为衍射峰的半峰宽; θ 为衍射角。通过计算得到 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 、 ZnFe_2O_4 的粒径大小分别为 6.9、7.2 nm。与 TEM 观察结果一致。

2.2 透射电镜

图 3 为 NG 、 ZnFe_2O_4 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 不同分辨率下的透射电镜图。通过图 3a 可看出 NG 为二维层状结构。图 3b 中铁酸锌呈颗粒状,尺寸均匀约 6–9 nm 左右,与 XRD 分析结果一致,同时 ZnFe_2O_4 较好的分布于 NG 表面。图 3c 显出了清晰地晶格条纹,其晶格条纹间距为 0.25 nm,对应于 ZnFe_2O_4 (JCPDS22-1012)(311)面的条纹间距。

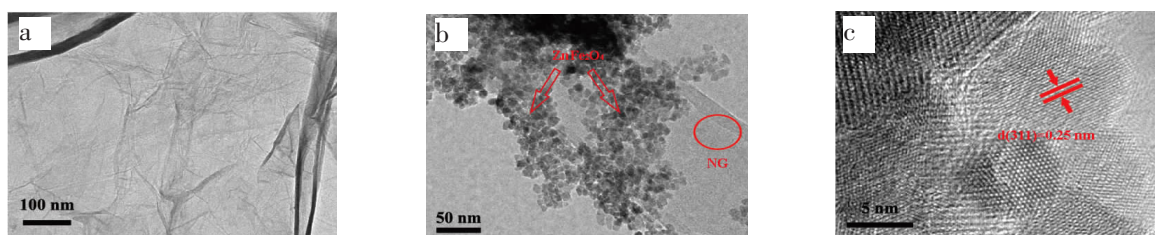


图 3 透射电镜图(a:NG;b和c: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$)

2.3 拉曼光谱表征

图 4 为 NG 、 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 的拉曼光谱图。图 4a 可见 NG 的 D 带和 G 带,图 4b 可明显观察到三个特征峰:339、474、665 cm^{-1} ,分别对应于尖晶石结构的经典振动模式^[11-12],进一步证明 ZnFe_2O_4 为尖晶石结构。在 1 567 cm^{-1} 和 1 334 cm^{-1} 观察到两个特征峰,分别表示石墨烯的 G 带和 D 带,1 567 cm^{-1} (G 带)为石墨烯 E_{2g} 振动模式,1 334 cm^{-1} (D 带)与缺陷和石墨结构的不规整有关^[12-13]。图 4c 中观察到 ZnFe_2O_4 与 NG 的拉曼峰很好的结合在一起,进一步证实了 ZnFe_2O_4 杂化催化剂中 NG 的存在。

2.4 紫外可见漫反射光谱表征

图 5 为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 和 ZnFe_2O_4 样品的 DRS 光谱。图 5A 为紫外-可见漫反射光谱,通过图 5A 可以观察到, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 在大于 530 nm 的波长范围内出现了吸收增强现象,这意味着 NG 的负载提高了入射光子的吸收效率,拓宽了对可见光的响应范围,有效地抑制光生电子与光生空穴的复合,大大改善了太阳辐照的利用率。

由 Tauc 公式可计算 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 和 ZnFe_2O_4 的禁带宽度

$$(\alpha h\nu)^2=A(h\nu-E_g)$$

其中, A 为比例常数; α 为吸收系数; ν 为光的频率; h 为普朗克常数; E_g 为半导体禁带宽度。

图 5B 为对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系图,由图 5B 可得, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 和 ZnFe_2O_4 的禁带宽度分别为 2.0、2.1 eV。 ZnFe_2O_4 催化剂负载氮杂石墨烯后,光谱吸收波长发生了红移且禁带宽度减小,因此,提高了对太阳能的吸收利用率。

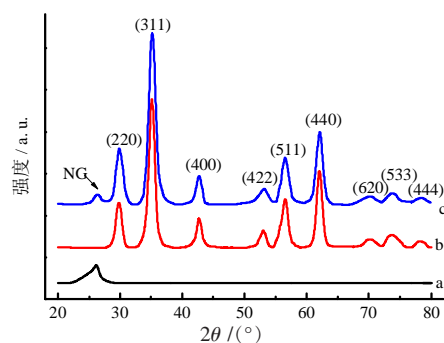


图 2 XRD 图谱(a:NG;b: ZnFe_2O_4 ;c: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$)

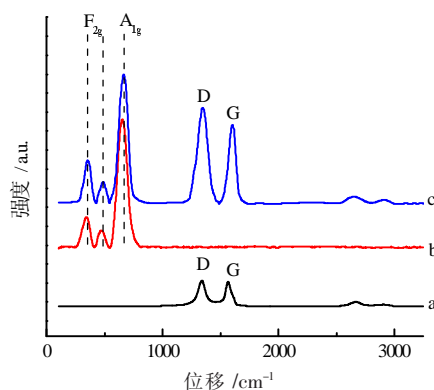


图 4 拉曼光谱图(a:NG;b: ZnFe_2O_4 ;c: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$)

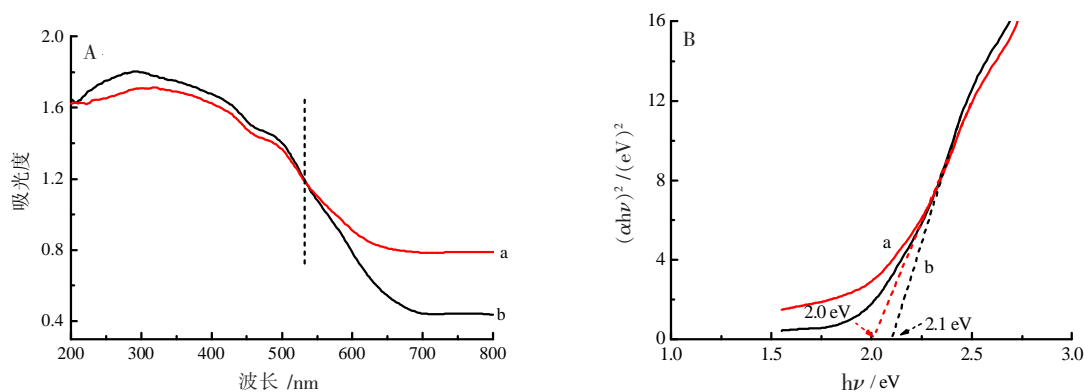


图5 紫外-可见漫反射光谱(A)、对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系图(B)(a: ZnFe₂O₄/NG; b: ZnFe₂O₄)

2.5 光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮

2.5.1 亚硝态氮与氨氮的同时脱除

图6为光照或暗反应或缺少一个组分情况下亚硝态氮与氨氮的脱除曲线,图6A和6B分别为NN和AN的脱除曲线。以 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnFe₂O₄/NG (NG 5.0 wt %)为催化剂,溶液体积为250.0 mL,NN和AN的初始浓度分别为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH=9.5。图中曲线对应条件为:(a)NN+AN+ZnFe₂O₄/NG+光照;(b)NN+AN+光照;(c)NN+ZnFe₂O₄/NG+光照;(d)NN+AN+ZnFe₂O₄/NG;(e)AN+ZnFe₂O₄/NG+光照。图6A(a)、6B(a)显示在催化剂存在下, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硝态氮和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨氮混合液光照3 h后,亚硝态氮和氨氮脱除率分别为90.95%和62.84%。而曲线6A(b)、6B(b)表明,无催化剂时,即使有光照,亚硝态氮与氨氮的脱除率仅为20.53%和18.75%。这显示催化剂具有光催化活性,可同时脱除亚硝态氮与氨氮。当反应体系缺少氨氮时,仅有1.03%亚硝态氮被催化剂吸附,如图6A(c)所示。而当反应体系中没有亚硝态氮时,催化剂仅吸附11.96%的氨氮,如图6B(e)所示。在无光照条件下,即使存在光催化剂,也仅有少量的亚硝态氮与氨氮被吸附,如图6A(d)和6B(d)所示。对比可知,ZnFe₂O₄/NG催化剂在厌氧条件下,可光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮。

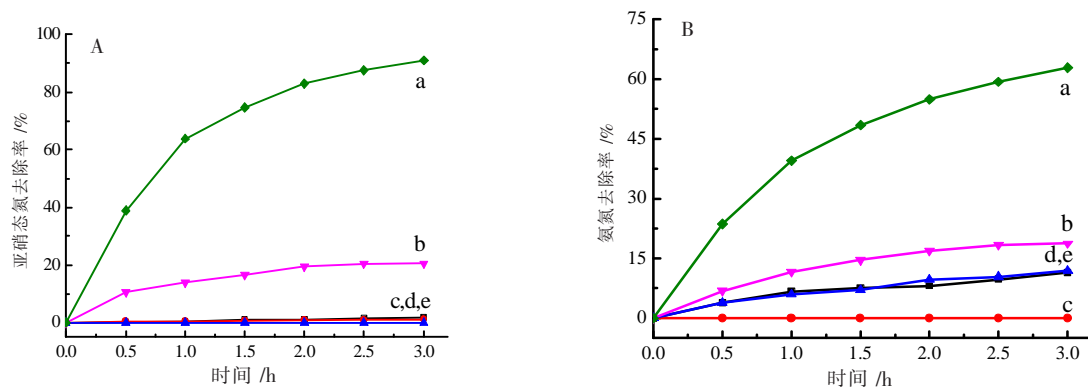


图6 NN和AN的脱除曲线

2.5.2 pH值的影响

以 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH调节溶液的pH值,在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硝态氮和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨氮的混合溶液中加入 0.375 g ZnFe₂O₄/NG (NG 5.0 wt%),在不同pH值下白光照射3 h,亚硝态氮和氨氮的脱除效果如图7所示。亚硝态氮和氨氮的脱除率随着溶液pH值的升高而增加。当pH值为9.50时,亚硝态氮和氨氮脱除率达到最佳值,分别为90.95%、62.84%。

2.5.3 催化剂用量的影响

在pH=9.5,亚硝态氮 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合液中,分别加入0.125、0.25、0.375、0.5 g ZnFe₂O₄/NG杂化催化剂,白光照射3 h,亚硝态氮与氨氮的脱除效率如图8所示。随着催化剂用量的不断增加,亚硝态氮与氨氮的脱除率也随之增加。当催化剂用量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,亚硝态氮与氨氮的脱除率达到最佳

值,分别为 90.95 %和 62.84 %。当催化剂用量继续增加时,脱除率反而降低。分析原因,可能由于催化剂用量过多,产生团聚现象,导致脱除率降低。

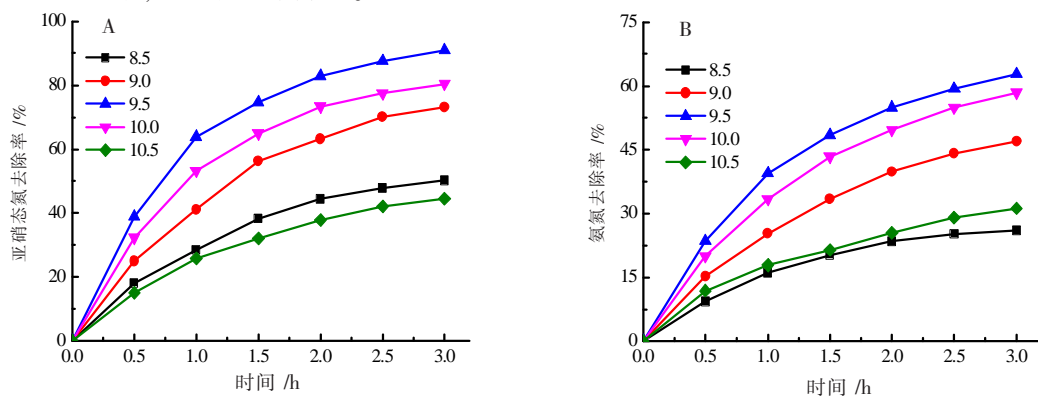


图 7 pH 值对亚硝态氮(A)和氨氮(B)脱除效率的影响
($50.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NN}+100.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AN}+0.375 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$, 溶液体积为 250.0 mL)

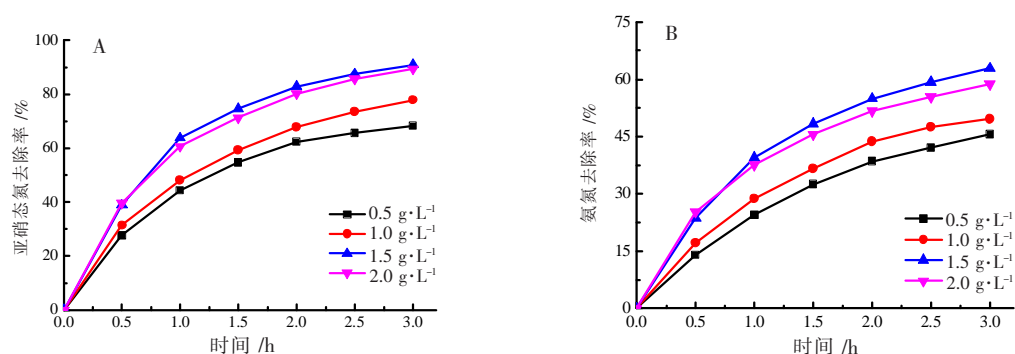


图 8 催化剂用量对亚硝态氮(A)和氨氮(B)脱除效率的影响
($50.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NN}+100.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AN}+\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$, 溶液体积为 250.0 mL , $\text{pH}=9.50$)

2.5.4 NG 负载量的影响

以负载不同比例 NG(0%~9%)的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$ 为催化剂,在 pH 值为 9.5,厌氧条件下,白光照射 3 h,光催化同时脱除亚硝态氮和氨氮的效率如图 9 所示。纯的铁酸锌光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的脱除率为 81.19%、54.70%。相同实验条件下,亚硝态氮与氨氮的脱除率随着 NG 配比的增加而提高。NG 负载量为 5 % 时,亚硝态氮与氨氮的脱除率达到最佳值,分别为 90.95%和 62.84%。

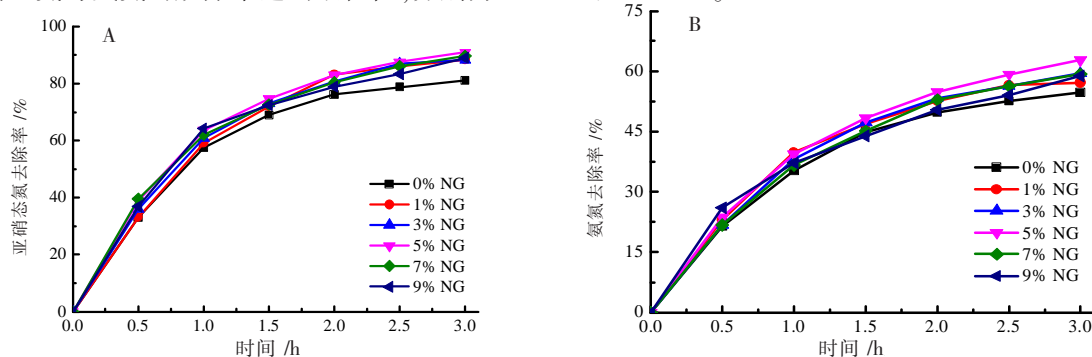


图 9 NG 负载量对亚硝态氮(A)和氨氮(B)脱除效率的影响
($50.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NN}+100.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AN}+1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NG}$, 溶液体积 250.0 mL , $\text{pH}=9.5$)

2.5.5 氨氮初始浓度对亚硝态氮脱氮率的影响

通过控制 pH 值(9.50)、催化剂用量($1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、NG 负载量(5%)以及催化反应时间(3 h)等实验条件下,探讨氨氮初始浓度对亚硝态氮脱氮率的影响,如图 10 所示。实验结果表明,亚硝态氮的脱氮率随着氨氮初始浓度的增加而增大。当氨氮初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,亚硝态氮的脱除率达 90.95 %。氨氮脱除率也有类似结果,当氨氮初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮的脱除率达 62.84%。

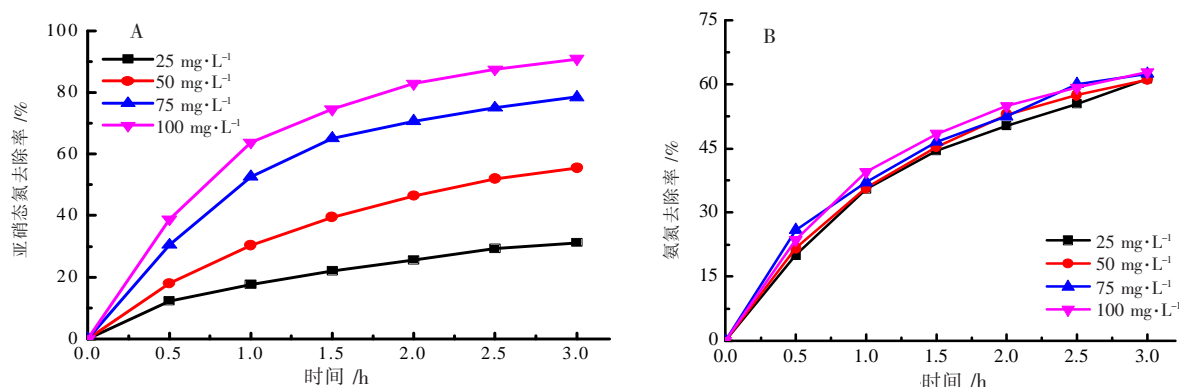


图10 氨氮初始浓度对亚硝态氮脱氮率(A)的影响及相应氨氮的脱氮率(B)
(50.0 mg·L⁻¹ NN+AN+1.5 g·L⁻¹ ZnFe₂O₄/NG, 溶液 250.0 mL, pH=9.5)

2.5.6 催化剂稳定性及重复利用

图11为ZnFe₂O₄/NG杂化催化剂在白光照射下同时脱除亚硝态氮与氨氮的循环实验。经7次循环实验后,亚硝态氮的脱除率为87.28%。这说明ZnFe₂O₄/NG杂化催化剂稳定性良好,可回收利用。

2.5.7 完全脱氮

图12为光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的脱氮率变化图。该实验设计分为两个阶段,第一阶段是在厌氧条件下进行光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的研究,脱除率分别为90.95%、62.84%。溶液中仍剩余37 mg·L⁻¹左右的氨氮未被脱除。第二阶段是将溶液曝气30 min,继续上述反应脱除剩余氨氮。结果如图12所示,在光照第13小时后,亚硝态氮、氨氮和总氮的脱除率分别达到92.04%、89.44%和90.31%。在光催化反应过程中,未检测到硝态氮生成。

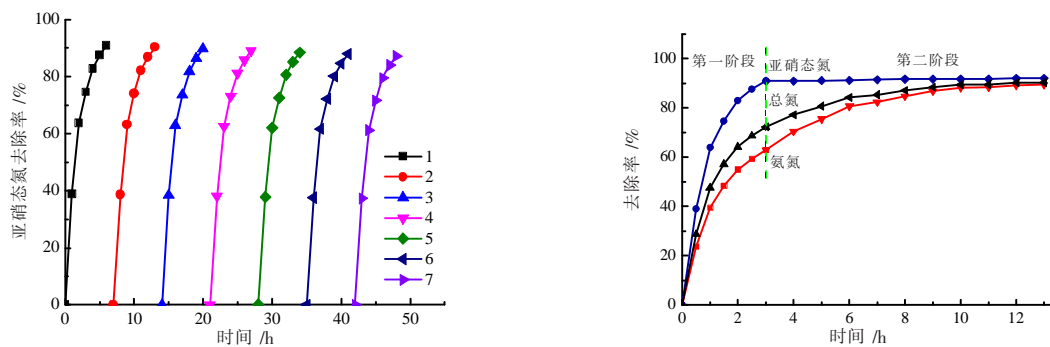


图11 催化剂循环利用试验图
(50.0 mg·L⁻¹ NN+100.0 mg·L⁻¹ AN+1.5 g·L⁻¹ ZnFe₂O₄/NG, 溶液体积 250.0 mL, pH=9.5)

图12 光催化同时脱除亚硝态氮与氨氮的脱氮率变化曲线
(50.0 mg·L⁻¹ NN+100.0 mg·L⁻¹ AN+1.5 g·L⁻¹ ZnFe₂O₄/NG, 溶液体积 250.0 mL, pH=9.5)

2.5.8 反应机理

由于ZnFe₂O₄/NG禁带宽度为2.0 eV,其导带电位 $E_c = -0.9$ V vs NHE^[4],而亚硝酸根还原的电位 $E_{NO_2^-/N_2}^0 = 1.52$ V vs NHE,因此,光生电子可以还原亚硝酸根离子成为氮气;ZnFe₂O₄/NG的价带电位 $E_v = 1.1$ V vs NHE,氨氮的氧化电位为 $E_{N/NH_3}^0 = 0.057$ V vs NHE,因此,光生空穴可以氧化氨氮为氮气。总反应式为



3 结语

采用水热法合成了ZnFe₂O₄/NG杂化光催化剂,进行了光催化脱除亚硝态氮与氨氮的实验。实验表明,在厌氧条件下,pH=9.5的亚硝态氮与氨氮混合溶液中,当ZnFe₂O₄/NG(NG 5.0 wt%)用量1.5 g·L⁻¹,亚硝态氮与氨氮初始浓度分别为50、100 mg·L⁻¹时,白光光照3 h,亚硝态氮与氨氮的脱除率达最大,分别为90.95%、62.84%。随后将溶液曝气30 min,继续光照10 h后,亚硝态氮、氨氮和总氮的脱除率分别达到92.04%、89.44%和90.31%,这说明ZnFe₂O₄/NG杂化催化剂对光催化脱除亚硝态氮与氨氮有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 杨军,徐凯. 微生物在污水处理中的应用研究[J]. 科技与创新,2017(12):71-71.
- [2] 张磊,徐军,乔雪峰. 高浓度氨氮废水处理的新工艺[J]. 流程工业,2017(10):20-22.
- [3] 魏楠,赵思东,孙雁,等. 污水处理厂强化脱氮过程中碳源投加策略研究[J]. 中国给水排水,2017,33(1):71-75.
- [4] LIU S Q,ZHU X L,ZHOU Y,*et al.* Smart photocatalytic removal of ammonia through molecular recognition of zinc ferrite/reduced graphene oxide hybrid catalyst under visible-light irradiation[J]. Catalysis Science & Technology,2017,7(15):3210-3219.
- [5] 张欢,刘守清. 石墨烯/硫化钼近红外光催化性能的研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版),2017,34(4):37-41,53.
- [6] 薛婷婷,张欢,刘守清. 石墨烯-氧化钼杂化材料的合成及可见光催化降解氨氮[J]. 功能材料,2017,48(3):3218-3222.
- [7] 邹丛阳,刘守清,申哲民,等. 可见光辐射下新型可循环石墨烯-铁酸铋杂化催化剂高效光催化降解氨氮(英文)[J]. 催化学报,2017,38(1):20-28.
- [8] 肖波,刘守清. 可见光辐射下活性炭-铁酸镍杂化催化剂光催化氧化氨氮(英文)[J]. 物理化学学报,2014,30(9):1697-1705.
- [9] KOMINAMI H,KITSUI K,ISHIYAMA Y,*et al.* Simultaneous removal of nitrite and ammonia as dinitrogen in aqueous suspensions of a titanium (IV)Oxide photocatalyst under reagent-free and metal-free conditions at room temperature[J]. RSC Advances,2014,46(7):51576-51579.
- [10] LIU S Q,XIAO B,FENG L R,*et al.* Graphene oxide enhances the Fenton-like photocatalytic activity of nickel ferrite for degradation of dyes under visible light irradiation[J]. Carbon,2013,64(9):197-206.
- [11] WANG Z,SCHIFERL D,ZHAO Y,*et al.* High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite $ZnFe_2O_4$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2003,64(12):2517-2523.
- [12] YANG C,LI Z,YU L,*et al.* Mesoporous zinc ferrite microsphere-decorated graphene Oxide as a flame retardant additive:preparation,characterization,and flame retardance evaluation[J]. Ind Eng Chem Res,2017,56(27):7720-7729.
- [13] AKHAVAN O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets[J]. Carbon,2010,48(2):509-519.

Photocatalytic simultaneous removal of nitrite and ammonia via zinc ferrite/N-doped graphene catalyst

YE Jia, LIU Shouqing*

(School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, SUST, Suzhou 215009, China; Jiangsu Key Laboratory of Environmental Functional Materials, Suzhou 215009, China)

Abstract: Zinc ferrite/N-doped graphene catalysts were synthesized by hydrothermal reaction. The synthesized materials were characterized by XRD, TEM, Raman and UV-VIS-DRS. We explored the photocatalytic simultaneous removal of nitrite and ammonia via zinc ferrite/N-doped graphene as the photocatalyst. The effects of pH, amount of catalyst, N-doped graphene content, and initial concentration of ammonia on photocatalytic removal of nitrite and ammonia were examined. The results show that the removal ratio of nitrite-N and ammonia-N is 90.95% and 62.84% respectively, when the dosage of $ZnFe_2O_4/NG$ (NG 5.0 wt%) is $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the initial concentrations of nitrite-N $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ammonia-N $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ with pH 9.5 under anaerobic conditions upon white light irradiation for 3 h. After the solution is aerated for 30 min and irradiated for 10 h under aerobic conditions, the removal ratios of nitrite-N, ammonia-N and total nitrogen are 92.04%, 89.44% and 90.31% respectively. The complete removal of nitrogen is done.

Key words: $ZnFe_2O_4/NG$; nitrite; ammonia nitrogen; photocatalysis; simultaneous removal

责任编辑:李文杰