

多孔钛板负载 Pd-Cu 催化还原水中硝酸盐氮的研究^{*}

周 丽¹ 邓慧萍² 桑松表¹

(1 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092; 2 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 研究了多孔钛板负载 Pd-Cu(1:1) 催化剂作为阴极, 利用电化学反应器脱除水中的硝酸盐氮, 在 pH 值为 6.4, 电极板的电流密度为 $2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 以 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 无水硫酸钠作为支持电解质, 反应 4h 后, 硝酸盐氮的去除率可以达到 36%, 出水浓度已接近饮用水标准, 然而在此催化剂负载比例下对副产物氨氮的选择率非常高. 反应在 300mA, pH 值为 6.4 时脱硝效果最高. 在合适的浓度下, NO_3^- 占优势地位, 受竞争吸附影响小, 同时电极板吸附位未达到饱和时, 电催化反硝化反应符合表观一级反应动力学. 另外, 溶液的传质对反硝化没有显著影响; 进水口的外露形成的水流跌落有利于 NH_3 的逸出, 反应溶液中的 NH_4^+ -N 副产物减少, 但是硝酸盐氮的去除效果受到影响.

关键词 多孔钛板, Pd-Cu 催化剂, 硝酸盐.

硝酸盐的污染是地下水中一个相当普遍的重要环境问题, 水中硝酸盐的脱除技术主要分为物理化学法、生物法和催化法^[1]. 催化反应的高效性和彻底性已引起了国内外学者的重大关注, 对催化还原去除硝酸盐氮的研究大部分集中在悬浮态催化剂的作用下, H_2 催化还原去除硝酸盐氮的反应^[2, 3].

本文利用多孔钛板作为电极负载催化剂 Pd/Cu 对硝酸盐氮进行去除, 初步讨论了电解质、电流强度、pH 值和初始浓度等对催化活性和选择性的影响, 并对反应的动力学进行了研究.

1 实验方法

反应器为圆柱体, 分别将阴极和阳极 (平行放置) 与双路高精度直流稳压电源的正负极连接, 以保持电流或者电压不变. 两个电极间的间距保持在 1cm. 装置内保持水量 2L, 运行时底部用恒温磁力搅拌器搅拌, 保持反应器内的液体混合均匀. 定时取样, 以硝酸盐的去除效果、亚硝酸盐氮的生成、氨氮副产物的产量以及氮气的选择率为评价指标. 每次取样 5ml, 测量 NO_3^- -N, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N, 忽略取样对反应溶液体积的影响.

首先将多孔钛板电极浸渍于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ 的混合溶液中 48h, 室温下晾干; 然后在 573K 下焙烧 2h, 冷却至室温; 再在 NaBH_4 溶液中还原, 用去离子水反复清洗, 干燥后备用. 称重计算负载催化剂的量. 实验中 Pd/Cu = 1:1 负载量为 0.04g.

硝酸盐氮的测定采用紫外分光光度法; 亚硝酸盐氮的测定采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 氨氮的测定采用纳氏试剂光度法. 上述分析均采用 752N 紫外可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司) 进行测量.

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐氮的去除效果

以去离子水配制含 NO_3^- 的水样, NO_3^- 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$), 与一般受污染水体的浓度相近. 反应器的阴极为负载 Pd-Cu 催化剂的多孔钛板, 阳极为等面积 (65 cm^2) 未负载的多孔钛板. 保持反应器的电流为 300mA, 电极板的电流密度为 $2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 原水 pH 值为 6.4, 以 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 无水硫酸钠为电解质, 反应 4h 后, NO_3^- -N 浓度为 $14.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达到 36%, 出水浓度已接近饮用

2007 年 7 月 12 日收稿.

^{*} 国家科技攻关计划课题编号: 2003BA808A17.

水标准， $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度分别为 $2.7\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $3.8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，均未达到饮用水标准. 催化剂的催化活性为 $48.5\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，对氨氮的选择率为 47.3%. 图 1为脱除硝酸盐氮的时间曲线.

范经华^[4]等人利用多孔钛板以 4:1比例负载 Pd/Cu, 电流保持在 10mA, 反应 60h后, 硝酸根的去除率达 78.5%, 催化活性达 $16.69\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，对氨氮的选择率仅为 3.1%. 但是，当反应时间为 4h时, 硝酸根的去除率都极低, 而且对其它的负载比例未进行考察. 本实验结果和范经华等人的实验结果有一定区别，一方面是由于反应器电流密度的差别，另一方面是由于负载催化剂的比例问题. 在催化还原反应中，催化剂的催化活性和选择性受到 Pd/Cu比值的影响，有一最佳的比例存在. 张燕等人利用 Pd-Cu/ Al_2O_3 催化还原硝酸盐氮，得出的最佳比例是 4:1^[2]. 而高文亮等人利用 TiO_2 负载时，得出 Pd/Cu的最佳比例为 2:1，并且 1:1比例催化剂的活性与 2:1相差不大，但是生成的氨氮比 2:1时生成的氨氮少^[3]. 在电催化还原硝酸盐氮方面的研究中^[5]，Cu活性位将 NO_3^- 还原为 NO和 N_2O ，而 Pd活性位则是将 NO和 N_2O 进一步还原为 N_2 . 本试验中 Cu的比例提高， NO_3^- 的去除率相应提高，而对 N_2 的选择率明显降低，对 NH_4^+ 的选择率相应增高.

2.2 不同电流密度对脱硝效果的影响

在溶液的初始浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($22.6\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)，初始 pH值为 6.4，无水硫酸钠浓度为 $0.1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，依次将回路中的电流强度分别定在 200mA，300mA和 400mA，即电流密度为 $1.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， $2.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $3.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，考察电流密度对脱硝效果的影响，结果如图 2所示. 从图 2可以看出，三个电流密度下，硝酸盐氮在 4h后的去除率分别为 34.8%，36.0%和 34.3%，相差不多，明显的区别是生成的副产物氨氮的多少. 图 2表明 300mA时产生的氨氮最少，为 $3.8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，而 200mA和 400mA时产生的氨氮分别为 $5.9\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $5.2\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

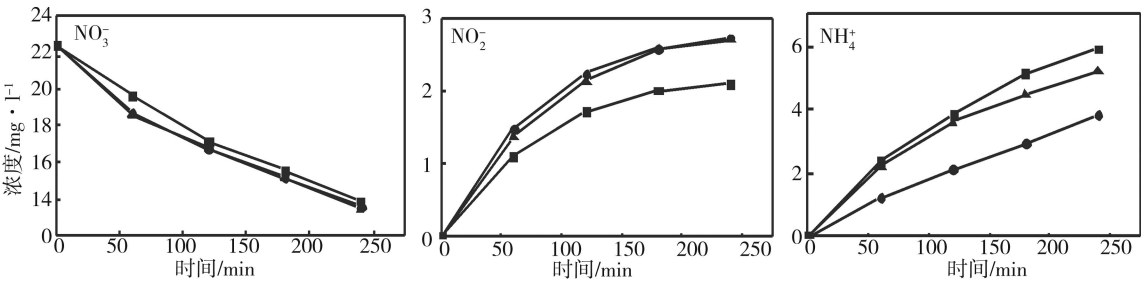


图 2 不同电流密度对脱硝效果的影响
—■— $1.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ —●— $2.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ —▲— $3.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
Fig. 2 Removal of nitrate at different current

范经华^[4]等人认为电流密度增加，阴极产生的过多的氢促进 N—H键合，而不利于 N—N三键的形成，即低电流密度时有利于形成 N_2 的反应，而在电流密度较高时产生 NH_4^+ . 本试验认为并不是电流密度愈高，生成的 NH_4^+ 愈多，应该存在一个最佳电流密度值 ($2.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)，使得在保证硝酸盐氮去除效率的前提下生成的 NH_4^+ 最少. 由此推测，在此电流密度下形成一定的极化电位使得氨氮的选择率降低，并且与此电流密度下形成的 H^+ 浓度有直接联系.

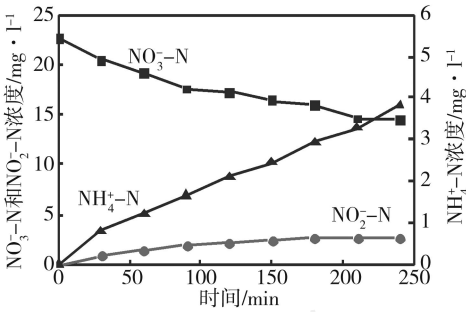
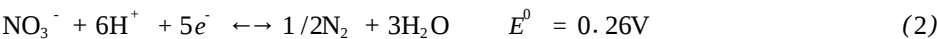


图 1 多孔钛板负载 Pd-Cu对硝酸盐氮的去除效果
Fig. 1 Removal of nitrate with porous titanium loaded Pd-Cu catalysts

Mohamed^[6]在研究改性金电极还原硝酸盐氮时，选取电流密度为 $2.85\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，并认为阴极极化电位对电极表面吸附水中离子的效率及吸附能有一定影响，从而进一步影响到 NH_4^+ 的生成。

2.3 不同 pH 值对脱硝效果的影响

在初始浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($22.6\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)，电流强度为 300mA ，无水硫酸钠浓度为 $0.1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 情况下，改变初始 pH 值为 3.9、6.4 和 9.1 (溶液 pH 用稀硫酸以及稀氢氧化钠溶液调节，保证不引入对电极反应影响比较大的离子)，脱硝效果见图 3。

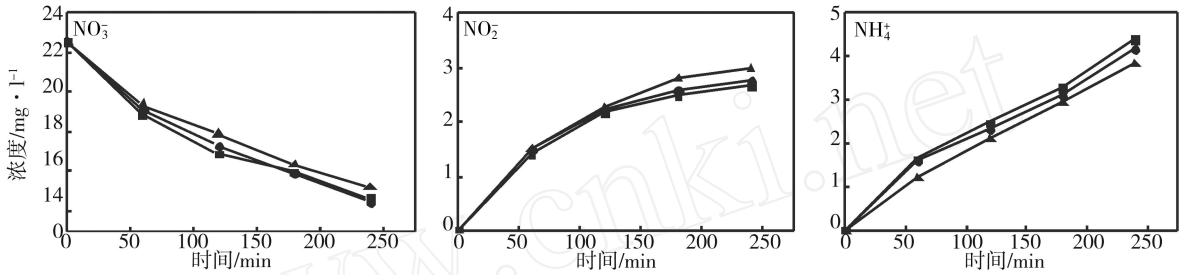


图 3 不同 pH 值对脱硝效果的影响
■ pH=3.9 ● pH=6.4 ▲ pH=9.1
Fig. 3 Removal of nitrate at different pH

由图 3 可以看出，随着 pH 值的增大， NO_3^- 的去除效果变化不明显，而中间产物 NO_2^- 的产量随着 pH 值的升高逐渐增多，pH 值为 3.9、6.4 以及 9.1 时，产生的 NO_2^- 分别为 $2.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $2.8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $3.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。此现象说明在高 pH 值的情况下， NO_2^- 的继续还原受到抑制。此结果和 Wang^[7] 等人利用 Pd-Sn 改性的活性碳纤维电极催化还原硝酸盐氮的结论一致。另外，本试验中 NH_4^+ 副产物的产量在碱性条件下最少，说明氨氮的生成和溶液中的 H^+ 以及 OH^- 的浓度有一定联系，这和 Wang^[7] 等人氨氮的生成不受 pH 值影响的结论不一致。在不同 pH 值的情况下，电极表面吸附的离子不同，从而影响 NO_3^- 以及 NO_2^- 的还原和最终产物的生成。在低 pH 值下， H^+ 吸附在电极表面，促进了 NO_3^- 及 NO_2^- 的还原，但如果 H^+ 过高，可能导致副产物氨氮的生成；在高 pH 值下， OH^- 吸附在电极表面，和 NO_3^- 及 NO_2^- 形成竞争吸附，抑制了硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的进一步还原。

2.4 硝酸盐氮的初始浓度对脱硝效果的影响

在电流强度为 300mA 、初始 pH 值为 6.4 的条件下，考察硝酸盐的初始浓度分别为 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($22.6\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)， $60\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($14.1\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$) 和 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($4.5\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$) 对脱硝效果的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，硝酸盐浓度愈高，单位时间内去除量也愈高，高浓度 ($100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 硝酸盐单位的时间去除量比低浓度 ($20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 硝酸盐最高可提高将近 3 倍，可以推断高浓度时，电流效率比低浓度时要高。很明显，硝酸盐浓度的增加，不仅增加了反应基质在电极表面的吸附占位，而且加快了反应速度，电流效率相应提高。

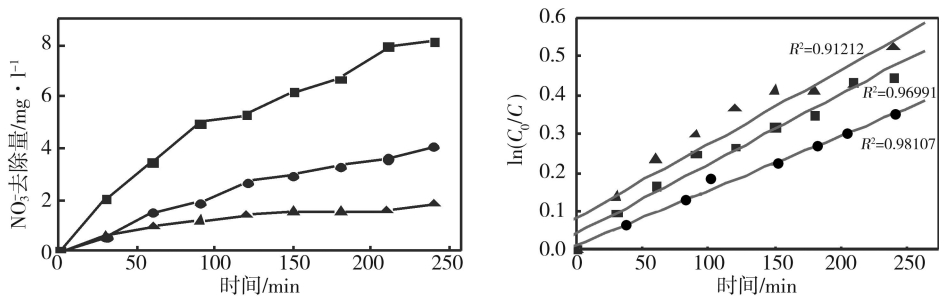


图 4 不同硝酸盐初始浓度的去除效果及反应动力学
■ $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ □ $60\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ▲ $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig. 4 Removal of nitrate reacting kinetics at different initial nitrate concentration

由图 4还可以看出，硝酸盐初始浓度为 $60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的相关系数最高，过高 ($100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 或者过低 ($20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相关性都要下降。Voors等人的研究表明， NO_3^- 首先被吸附后才会发生还原作用。同时， NO_3^- 的吸附是可逆反应，并非扩散控制，而是动力控制。 NO_3^- 的吸附成为后续还原反应进行速率的决定步骤^[4]。本试验中，硝酸盐的去除随着反应时间呈线性关系，硝酸盐的还原符合表观一级动力学方程，此时电极表面活性位上硝酸盐氮的吸附尚未饱和，催化剂表面上吸附的 NO_3^- 与溶液浓度成正比，符合 Langmuir 等温吸附方程；硝酸盐初始浓度过低， NO_3^- 同电极的表面结合力较低，所以容易受到其它阴离子的竞争吸附，对反应效果造成负面影响；硝酸盐初始浓度过高时， NO_3^- 占绝对优势地位，对其它阴离子的吸附竞争敏感度降低，反应效果受浓度的影响程度也会降低。

2.5 水流循环逸气对脱硝效果的影响

反应过程中，由于水的电解和 NO_3^- 降解产生的气体使得反应器中有大量气泡生成，为了消除气泡对传质速度的影响以及气泡粘附在电极上的抑制作用，试验对比了水流循环同时淹没进水口和外露进水口对反应效果的影响。

采用蠕动泵对反应器内的 2L 水进行内部循环，循环流速控制在 $225\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，从反应器一端底部出水，相对一侧上端进水，水流方向和电场方向垂直。同时，因为着重考察传质过程以及逸气对反应过程的影响，所以硝酸盐氮的初始浓度设为 $100\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 5 显示了水流循环逸气对脱硝效果的影响。

由图 5可以看出，进水口淹没条件下生成的副产物氨氮迅速增加，三氮浓度的总和在允许误差范围内并没有减少，副产物的选择率非常高，同时，和静态实验（只用磁力搅拌器搅拌）的去除效果相比并没有明显提高（实验数据未列出），由此可见，在此实验条件下，在实验误差允许范围内，溶液中的传质过程对反应并没有显著影响。进水口外露的条件下，生成的氨氮增幅比前者要低，同时三氮浓度之和呈明显下降趋势，原因是进水口外露，在跌落过程中生成的 NH_3 有一部分会逸出，但是水流的跌落过程也是水体的充氧过程，导致 NO_3^- 的还原效果降低。两种情况生成的 NO_2^- 相差不大，证明在 NO_3^- 相同浓度条件下， NO_3^- 的先吸附后还原使 NO_2^- 的速率受到充氧的影响较小。

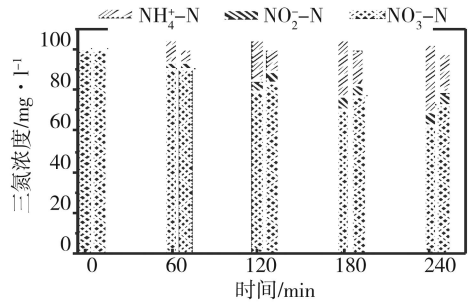


图 5 水流循环逸气对脱硝效果的影响
(左柱表示进水口淹没的三氮 右柱表示进水口外露的三氮)
Fig. 5 Removal of nitrate by cycling current and venting gas

3 结论

采用多孔钛板负载 Pd-Cu (1 1) 催化剂作为阴极，利用电化学反应器可以脱除饮用水中的硝酸盐氮，在 pH 值为 6.4，电极板的电流密度为 $2.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下，以 $0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 无水硫酸钠作为支持电解质，反应进行 4h 后，硝酸盐氮的去除率可以达到 36%，出水浓度已接近饮用水标准的要求；在低硝酸盐氮浓度下，水中的其它阴离子会对 NO_3^- 形成竞争吸附，抑制硝酸盐氮的还原效果；高硝酸盐氮浓度下， NO_3^- 占优势地位，更趋向于零级反应动力学；只有在合适浓度下， NO_3^- 占优势地位，受竞争吸附影响小，同时电极板吸附位未达到饱和时，电催化反硝化反应最符合表观一级反应动力学；另外，溶液的传质对反硝化没有显著影响，进水口的外露形成的水流跌落有利于 NH_3 的逸出，反应溶液中的 NH_4^+-N 副产物减少，但是硝酸盐氮的去除效果受到影响。

参 考 文 献

[1] Barada P D, Sanjeev C, Electrochemical Denitrification of Simulated Ground Water [J] . *Water Res.* , 2005, 39 4065—4072
[2] 张燕, 催化还原去除地下水中硝酸盐的研究 [D] . 浙江大学, 2003
[3] 高文亮, 饮用水中硝酸根脱除催化剂的制备、表征和性能研究 [D] . 南开大学, 2003
[4] 范经华, 范彬, 鹿道强等, 多孔钛板负载 Pd-Cu 阴极电催化还原饮用水中的硝酸盐的研究 [J] . 环境科学, 2006, 27 (6) 1117—1122

- [5] de Voors A C A, van Santen R A, van Veen J A R, Electrocatalytic Reduction of NO_3^- on Palladium/Copper Electrodes [J] . *Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **154** 203—215
- [6] Mohamed S E, Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia at Modified Gold Electrodes [J] . *Electrochim. Acta*, 2004, **49** 1639—1645
- [7] Ying W, Jiuhui Q, Rongcheng W, The Electrocatalytic Reduction of Nitrate in Water on Pd/Sn-modified Activated Carbon Fiber Electrode. *Water Res.*, 2006, **40** 1224—1232

ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF NITRATE FROM WATER BY POROUS TITANIUM LOADED Pd-Cu CATALYSTS

ZHOU Li¹ DENG Hui-ping² SANG Song-biao¹

(1 Environmental Science and Technological Institute, Tongji University, Shanghai, 200092, China;

2 Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

Investigated performance as well as influencing factors of electrocatalytic denitrification with a porous titanium electrode loaded Pd-Cu(1:1) catalysts in water. Under the situation of pH 6.4, current density $2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ support electrolyte, after reacting for 4h, up to 36% of NO_3^- was removed, however, with high selectivity of by-products. With current intensity 300mA, pH 6.4, it could reach the high denitrification effect. With the appropriate initial concentration of NO_3^- , when it was predominant and could not take all the adsorbing dot in the cathode, the nitrate reduction presented an apparent first order reaction. Mass transfer in solution was found little effect on the reaction in the tests. The outside inlet with drifting down flow was benefit for the venting of NH_3 and formed less by-product, however, had some bad effect with removing nitrate.

Keywords: porous titanium plate, Pd-Cu catalyst, nitrate