

无机膜复合催化反应器脱除水中硝酸盐氮*

高建峰¹ 徐春彦¹ 王久芬¹ 庄源益²

(1 中北大学理学院, 太原, 030051; 2 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071)

摘 要 利用 Pd-Cu/A1₂O₃陶瓷膜对催化还原硝酸盐氮废水进行试验, 通过在陶瓷膜中添加离子吸附树脂负载的催化剂 Pd-Cu/H103 形成复合催化膜, 并调整 pH 值与氢气流量, 硝酸盐脱除转化率达到 98% 以上。
关键词 Pd-Cu/A1₂O₃陶瓷膜, 膜反应器, 硝酸盐氮。

催化还原硝酸盐技术可在常温常压下进行, 被认为是一项有发展前景的脱除硝酸盐工艺^[1]。Dana Gašparovičová^[2-3]等将 Pd-Cu 负载于离子交换树脂上, 产物与纳米铁^[4]还原硝酸盐氮的产物一致, 主要为 NH₄⁺ 离子。将 Pd-Cu 负载于合适的吸附树脂上能提高反应速度, 主要产物为氮气。但用无机膜催化反应器^[5]脱除硝酸盐实现硝酸盐氮连续处理尚未见报道。

本文利用 Pd-Cu/A1₂O₃陶瓷膜及以离子吸附树脂负载的催化剂为添加催化剂的复合反应器, 催化还原硝酸盐氮废水, 以实现气、液、固三相的良好接触, 提高催化剂活性和选择性。

1 实验部分

1.1 Pd-Cu/A1₂O₃陶瓷复合膜的制备

无机膜基管(自制, 基材为 α-A1₂O₃)经稀酸、稀碱、去离子水清洗、干燥后, 用 0.02mol·L⁻¹的 EDTA 二钠盐溶液浸渍 1h 后, 在烘箱中缓慢蒸干, 120℃烘 3h 即得 EDTA 活化的无机膜基管。

将无机膜基管浸渍于已知浓度的 PdCl₂溶液中, 室温静置 24h 后, 在烘箱中缓慢蒸干水分, 120℃烘 2h, 500℃灼烧 3h, 然后冷却至室温。在碱性条件下, 用水合肼将其还原, 最后用蒸馏水彻底洗涤, 干燥。重复上述操作三次。再用 CuCl₂溶液代替 PdCl₂溶液, 重复操作一次。制得 Pd-Cu 比为 4:1 的 Pd-Cu/A1₂O₃陶瓷复合膜。

将 50g Pd-Cu/H103 离子吸附树脂填入无机膜反应器陶瓷管的孔道中, 使无机膜与 Pd-Cu/离子吸附树脂复合, 为复合膜反应器。

镀膜前后无机膜基本参数见表 1。

表 1 无机膜基本参数

Table 1 Basic parameter ceramic membrane

项目	膜平均孔径	孔隙率	α-A1 ₂ O ₃ 含量	通道数量	通道直径	过滤面积	纯水通量 (25℃, 1atm)
基质管	5μm	45.2%	≥99%	19	4.0mm	3.8m ²	≥3000 L·m ⁻² ·h ⁻¹
Pd-Cu/A1 ₂ O ₃ 陶瓷复合膜	0.34μm	36%	≥99%	19	4.0mm	3.8m ²	≥500 L·m ⁻² ·h ⁻¹

1.2 选择催化还原硝酸盐氮实验

将配置好的硝酸盐溶液加入高位槽中, 控制反应条件, 每隔 30min 取样, 测定硝酸根、亚硝酸根和铵根含量。脱除效果用离子转换率 TOF 表示。在一段时间内, 反应生成的铵根、或亚硝酸根摩尔数与反应消耗的硝酸根摩尔数的百分比为硝酸根的转换率。反应消耗的硝酸根摩尔数与初始硝酸根离子摩尔数的百分比为硝酸根离子脱除率。

2007 年 11 月 30 日收稿。
* 山西省青年基金 (20031012) 资助项目。

2 结果与分析

2.1 Pd-Cu/A₁O₃陶瓷复合膜直接处理含硝酸盐氮废水

用添加甲酸的方法调节 pH 值为 5，实验压力 0.3atm，废水流量约 0.05 L·min⁻¹。结果见表 2 从表 2 可以看出，各种离子转换率都比较接近，即达到了连续反应去除硝酸盐的目的。处理后废水中亚硝酸根和铵根含量均较高，不能很好处理含硝酸根废水，这可能是由于硝酸根在反应器的各个孔中分散所至，在金属表面吸附的硝酸根浓度较低，由于硝酸盐催化还原生成氮是通过多步反应完成的，第一步反应是硝酸根在钯铜双金属表面共同作用下生成亚硝酸根，随后，生成中间产物 NO_x，两个 NO_x分子相遇时，相互结合并形成 N—N 键，生成 N₂。若 NO_x分子遇到催化剂表面吸附的 H₂时，则两者结合形成 N—H 键吸附相，此时若再次遇到 H₂时就会生成 NH₄⁺。从表 2 还可以看出，随反应进行 pH 值增加，OH⁻离子占据金属催化剂表面，相应在金属表面的硝酸根和亚硝酸根减少，相应的还原速度变慢，生成的铵根增大。因此，用此反应器直接处理含硝酸根废水结果不理想。

表 2 膜反应器处理含硝酸盐氮废水的效果
Table 2 Reduction of nitrate using catalytic ceramic membrane reactor

时间/h	NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NO₃} (×100)	NO ₂ ⁻ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NO₂} (×100)	NH ₄ ⁺ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NH₄} (×100)	pH 值
0.5	40	89.0	10.5	4.35	15.4	16.3	8.25
1	36.5	90.0	12.4	5.09	14.8	15.5	8.13
1.5	39.2	89.3	11.3	4.67	16.3	17.2	8.22
2	38.6	89.4	11.2	4.62	12.7	12.4	8.14
2.5	35.7	90.2	10.7	4.38	13.8	14.4	8.13

* 反应条件：C₀(NO₃⁻) = 365 mg·L⁻¹；氧气流速：20 mL·min⁻¹。

2.2 复合膜反应器处理含硝酸盐氮废水

从表 3 可以看出，利用 Pd-Cu 离子吸附树脂与 Pd-Cu/A₁O₃陶瓷复合的复合膜反应器处理含硝酸盐氮废水的效果良好，有效实现气、液、固三相的良好接触，达到连续处理的目的。但反应器的选择性降低，TOF_{NH₄}仍然大于 6%，这可能与反应后期 pH 值增大有关。

表 3 复合膜反应器处理含硝酸盐氮废水的效果
Table 3 Reduction of nitrate using compound catalytic membrane reactor

时间/h	NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NO₃} (×100)	NO ₂ ⁻ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NO₂} (×100)	NH ₄ ⁺ (mg·L ⁻¹)	TOF _{NH₄} (×100)	pH 值
1	0	100	0	0	5.53	5.52	7.61
3	0	100	0	0	5.89	5.88	7.55
7	0	100	0	0	6.11	6.11	7.56
9	0.2	99.8	0	0	6.33	6.32	7.66
11	0.4	99.6	0	0	6.31	6.30	7.75
13	0.4	99.8	0	0	6.35	6.34	7.76
15	0.4	99.6	0	0	6.22	6.21	7.75

* 反应条件：C₀(NO₃⁻) = 365 mg·L⁻¹；氧气流速：20 mL·min⁻¹。

2.3 pH 值控制

分别测定每组反应器出口溶液的 pH 值，实验表明，第一组反应器出口溶液的平均 pH 值为 6.52，第二组反应器出口溶液的平均 pH 值为 7.36，与第三组反应器出口溶液的平均 pH 值为 7.75 已非常接近。同时测定了每组出口溶液中 NH₄⁺的含量，第一组反应器出口溶液中平均 NH₄⁺的含量为 0.1 mg·L⁻¹，第二组反应器出口溶液中平均 NH₄⁺的含量为 1.86 mg·L⁻¹，第三组反应器出口溶液中平均

NH_4^+ 的含量为 $6.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明 NH_4^+ 主要是在第二组和第三组反应器中生成, 应该是与 pH 值升高有关. 这是由于随 pH 值增加, OH^- 离子占据金属催化剂表面, 相应在金属表面的硝酸根和亚硝酸根减少, 相应的还原速度变慢, 生成的铵根增大. 可是当 pH 值小于 4 后, 溶液中有铜离子生成, 这是由于纳米金属与氢离子发生反应而溶解, 损坏催化剂. 因此, 高位槽中溶液 pH 值只能调整为 5—6 左右.

在第一组和第二组反应器的出口处, 利用输液装置滴入甲酸, 用来调节第二组和第三组反应器中溶液的 pH 值, 然后进行连续实验, 结果见表 4. 从表 4 可以看出, 增加 pH 调节装置后, 出口水中 NH_4^+ 的含量大大降低, 同时也说明用选择催化还原法去除水中硝酸盐氮与 pH 值有较大的关系.

表 4 补加甲酸后复合膜反应器处理含硝酸盐氮废水的效果
Table 4 Effect of nitrate reduction on compound catalytic membrane reactor after adding formic

时间 /h	1	3	7	9	11	13	15
$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2
$\text{NO}_2^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0
$\text{NH}_4^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
pH 值	6.63	6.56	6.42	6.56	6.62	6.22	6.51

2.4 氢气流量的影响

不同氢气流量下催化还原的效果见表 5. 从表 5 可知, 氢气流量较小时, 反应不完全, 出水中有未反应的 NO_3^- 和 NO_2^- , 这是由于反应逆流进行时, 氢气流量小, 压力不足, 不能到达反应器上部, 反应器上部的水部分未反应就流出, 另外, 氢气流量小, 没有足够的氢气吸附在金属表面. 出水中有未反应的 NO_3^- 和 NO_2^- , 因此, 氢气流量应大于 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

氢气流量较大时对反应没有影响, 但高位槽要升高, 避免氢气压力过大, 水不能从高位槽流出. 为了使反应进行的彻底, 选择 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

表 5 氢气流量对反应的影响
Table 5 Influence of nitrate reduction in different hydrogen flux

流量 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 值	流量 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 值
5	40.4	1.6	0.2	5.27	20	0.3	0	0.5	6.55
10	9.4	0.2	0.4	6.03	25	0.2	0	0.6	6.61
15	0.6	0.1	0.4	6.26	30	0.4	0	0.4	6.49

* 反应条件: $C_0(\text{NO}_3^-) = 365\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

出口流量与反应器处理的含硝酸盐氮废水的浓度有关, 浓度较大时, 出口流量小; 浓度较小时, 出口流量大, 收集反应器运行 3h 全部废水进行测定. 结果见表 6. 从表 6 可以看出, 硝酸盐氮废水的浓度对反应没有太大的影响, 这与 Pd-Cu 离子吸附树脂的吸附有较大关系. 浓度低时, 控制不好水的流速, NH_4^+ 略有上升, 这与溶液反应时间较长有关, 当溶液中硝酸根浓度较低时, 吸附树脂表面吸附的硝酸根较少, 容易与过多的氢气反应结合为 NH_4^+ 离子.

表 6 不同硝酸根初始浓度的脱除效果
Table 6 The removal effect of different NO_3^- initial concentration

初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
438	0.6	0	0.4	73	0	0	0.4
365	0.4	0	0.4	62	0	0	0.6
146	0	0	0.5	31	0	0	0.6

3 结论

控制反应溶液的 pH 值, 利用 Pd-Cu/离子吸附树脂与 Pd-Cu/ Al_2O_3 陶瓷复合的复合膜反应器处理含硝酸盐氮废水的效果良好, 有效实现气、液、固三相的良好接触, 达到连续处理的目的, 对提高催化剂活性和选择性将具有重要的意义. 复合膜反应器处理废水量与废水中硝酸盐氮的浓度有关, 浓度较大时, 处理量小; 浓度较小时, 处理量大.

参 考 文 献

[1] Kristian Dauh, Volker K Wunder, Roland Dittmeyer. CVD Preparation of Catalytic Membranes for Reduction of Nitrates in Water. *Catalysis Today*, 2001, **67**: 257—272

[2] Dana Gařparoviřcová, Milan Králík, Milan Hronec et al., Supported Pd-Cu Catalysts in the Water Phase Reduction of Nitrates Functional Resin Versus Alumina. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **264**: 93—102

[3] Dana Gařparoviřcová, Milan Králík, Milan Hronec et al., Reduction of Nitrates Dissolved in Water over Palladium-Copper Catalysts Supported on a Strong Cationic Resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **244**: 258—266

[4] 李铁龙, 康海彦, 刘海水等. 纳米铁的制备及其还原硝酸盐氮的产物与机理. *环境化学*, 2006, **25** (3): 294—296

[5] Gabriele Centi, Roland Dittmeyer, Siglinda Perathoner et al., Tubular Inorganic Catalytic Membrane Reactors: Advantages and Performance in Multiphase Hydrogenation Reactions. *Catalysis Today*, 2003, **79**: 139—149

DENITRIFICATION OF WATER CONTAINING NITRATE WITH
CATALYTIC INORGANIC MEMBRANE REACTOR
WITH COMPOSITE-TYPE

GAO Jian-feng¹ XU Chun-yan¹ WANG Jiu-fen¹ ZHUANG Yuan-yi²

(1 College of Science, North University of China, Taiyuan, 030051, China)

2 College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China)

ABSTRACT

In this work, a catalytic reactor was constituted by adopting a functional porous ceramic film Pd-Cu/ Al_2O_3 and the nitrate in wastewater was catalytically reduced. The experimental results show that this reactor is effective for realizing excellent contact between gas, liquid and solid phases resulting in effective removal of nitrate from waste water. A supported type catalyst Pd-Cu/ $\text{H}103$ which was formed by supporting Pd-Cu on adsorption resin H103 was added into the ceramic film, and a composite film was obtained. By using the composite film and adjusting pH value and the hydrogen flux, the total removal efficiency of nitrate reached to more than 98%.

Keywords Pd-Cu/ Al_2O_3 ceramic membrane, membrane reactor, nitrate