

## 非贵金属催化还原水中的硝酸盐氮<sup>\*</sup>

叶舒帆<sup>1,2\*\*</sup> 胡筱敏<sup>1</sup> 和英滇<sup>1</sup> 张 杨<sup>3</sup>

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳, 110004; 2. 温州市环境保护设计科学研究院, 温州, 325027;  
3. 温州医学院信息与工程学院, 温州, 325035)

**摘要** 基于双金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 的机理分析和常见金属催化电解脱硝技术的初步研究成果, 对非贵金属元素催化还原水中  $\text{NO}_3^-$ -N 进行了实验研究. 实验数据表明, Fe、Cu、Co、Pb 和 Zn 5 种元素在阴极电场作用下对  $\text{NO}_3^-$ -N 具有较高的催化还原活性;  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原主要产物为  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N, 产物比例受催化元素选择性和电解条件的影响; 电流密度、极板距离和搅拌强度对  $\text{NO}_3^-$ -N 的催化还原均有一定程度的影响, 其影响规律和催化反应的控制步骤密切相关. Fe、Cu 和 Co 3 种元素修饰阴极的催化电解无害化去除  $\text{NO}_3^-$ -N 实验结果表明, 以  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl (以  $\text{Cl}^-$  计) 为支持电解质, 在温度  $24\text{ }^\circ\text{C}$ — $26\text{ }^\circ\text{C}$ , 电流密度  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、极板距离  $6 \text{ mm}$ 、搅拌强度  $450 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下,  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ -N 模拟废水电解  $150 \text{ min}$  后,  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率均达 90% 以上.  
**关键词** 硝酸盐氮, 非贵金属, 催化还原, 电解.

目前, 催化还原法被公认为最具发展前途的水体  $\text{NO}_3^-$ -N 治理技术. Vorlop K D 等<sup>[1]</sup> 最早提出以  $\text{H}_2$  为还原剂, Pd-Cu 双金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 技术. 随后, Hoerold S<sup>[2]</sup>, Prusse U<sup>[3]</sup>, Gauthard F<sup>[4]</sup>, Jacinato S<sup>[5]</sup>, Wang Y<sup>[6]</sup>, Barrabes N<sup>[7]</sup>, Garron A<sup>[8]</sup>, Chaplin B<sup>[9]</sup>, 高建峰<sup>[10]</sup>, 张燕<sup>[11]</sup> 和周丽<sup>[12-13]</sup> 等人均开展了以 Pd 为主催化元素, 催化还原水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的实验研究. 研究表明, 贵金属尤其是 Pd 对  $\text{NO}_3^-$ -N 中的 N 具有适中的吸附能, 在辅助元素 (Cu、Sn、In 等, 对 O 具有化学吸附功能) 的协同作用下, 可将  $\text{NO}_3^-$ -N 中的 N—O 吸附在催化剂表面.  $\text{H}_2$  或甲酸等还原剂可有效攻击被固定的 N—O, 从而将  $\text{NO}_3^-$ -N 先还原为  $\text{NO}_2^-$ -N. 之后, 依赖贵金属元素的吸附催化作用, 还原剂可将  $\text{NO}_2^-$ -N 还原为活性中间产物 NO-N. NO-N 是生成  $\text{N}_2$ -N 的重要中间产物<sup>[14]</sup>, 两个 NO-N 碰撞, NO-N 和活性空位相遇或者是两个由 NO-N 进一步还原生成的 NH-N 碰撞均有机会生成  $\text{N}_2$ -N. 从环境保护角度出发, 将水体中  $\text{NO}_3^-$ -N 选择性还原为  $\text{N}_2$ -N 是治理  $\text{NO}_3^-$ -N 污染的最佳方案. 但催化还原法在工业应用上存在两点不足: 其一, 经济性指标差; 其二, 难以抑制副产物  $\text{NH}_4^+$ -N 的产生.

基于 Pd-Me 双金属催化还原理论, 提出了常见金属催化还原水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的理论设想, 并进行了初步研究<sup>[15]</sup>. 研究利用热分解法制得了以 Cu 和 Co 为催化元素的 Ti 基涂层阴极, 对模拟  $\text{NO}_3^-$ -N 废水进行了脱硝实验. 研究表明, 在表面催化和阴极电场的作用下水中  $\text{NO}_3^-$ -N 可被有效还原; 以  $\text{Cl}^-$  为支持电解质, 电解体系可将催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 生成的  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化为  $\text{N}_2$ -N. 一般而言, 金属元素在化合过程中均为失去电子一方, 而 O 电负性强, 能从金属元素核外电子中获得外层电子. 由此认为, 一般金属对 O 均具有一定的化学吸附功能. 本文为探索一种经济合理, 技术可行的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除新方案, 依托上述工艺思路, 开展了非贵金属催化还原水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的实验研究.

## 1 材料和方法

### 1.1 实验装置与试剂

实验装置如图 1 所示, 电源为 WYJ-2A30V 直流稳压恒流型, 磁力搅拌器为 HJ-3 型.

主要试剂包括: 硝酸钠、盐酸、氢氧化钠、硝酸铜、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铅、硝酸锌、硝酸铝、硝酸镍、

2010 年 12 月 10 日收稿.

\* 国家科技重大专项课题 (2009ZX07526-006) 资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 13514230876; E-mail: neuyeshufan@yahoo.cn

硝酸铬、硝酸镉、硝酸铈、硝酸镁、四氯化锡、无水乙醇和氯化钠,均为国药集团化学试剂有限公司生产,纯度为化学纯.

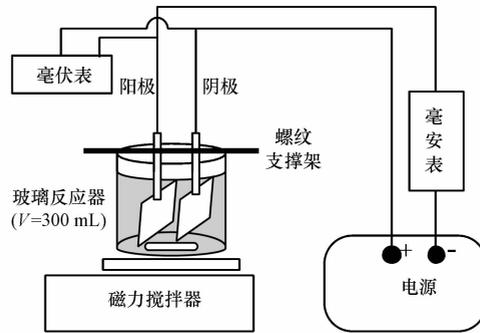


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematics of experimental setup

## 1.2 电极制备

**基体处理:**取长为6 cm,宽为4 cm,厚为2.5 mm的钛板(牌号TA1),打磨光滑;依次用稀氢氧化钠和稀盐酸浸泡;在10%盐酸溶液中煮沸2 h,蚀刻成凹凸均匀的表面;清洗,晾干,备用.

**阴极制备:**以金属硝酸盐(除四氯化锡)为溶质,无水乙醇(硝酸铅用去离子水)为溶剂,按 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度配制阴极涂层前驱物溶液;用软毛刷将前驱物均匀涂刷到Ti基上,105 °C烘干后500 °C焙烧10 min,反复操作8次后500 °C焙烧60 min;清洗阴极,和阳极组成电解体系,以模拟废水为电解质,在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,极板距离6 mm,搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下电解10 min,将涂层上金属元素还原活化.

**阳极制备:**委托中国科学院金属研究所制作 DSA 阳极(Ti/Ir-Ru),尺寸和阴极相同.

## 1.3 实验步骤

$\text{NaNO}_3$ 和去离子水配制 $\text{NO}_3^-$ -N浓度约为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水(实验过程中测定实际浓度).阴阳两极组成无隔膜两电极体系,取200 mL模拟废水在预设条件下进行电解实验.监测出水 $\text{NH}_4^+$ -N<sup>[16]</sup>、 $\text{NO}_3^-$ -N<sup>[17]</sup>、 $\text{NO}_2^-$ -N<sup>[18]</sup>和TN<sup>[19]</sup>浓度.

## 1.4 主要参数的计算方法

$$\text{NO}_3^- \text{-N 去除率: } \varphi = [C_{0(\text{NO}_3^- \text{-N})} - C_{t(\text{NO}_3^- \text{-N})}] / C_{0(\text{NO}_3^- \text{-N})} \times 100\%$$

$$\text{TN 去除率: } \omega = [C_{0(\text{TN})} - C_{t(\text{TN})}] / C_{0(\text{TN})} \times 100\%$$

$$\text{NO}_2^- \text{-N 生成比例: } \alpha = C_{t(\text{NO}_2^- \text{-N})} / [C_{0(\text{NO}_3^- \text{-N})} - C_{t(\text{NO}_3^- \text{-N})}] \times 100\%$$

$$\text{NH}_4^+ \text{-N 生成比例: } \beta = C_{t(\text{NH}_4^+ \text{-N})} / [C_{0(\text{NO}_3^- \text{-N})} - C_{t(\text{NO}_3^- \text{-N})}] \times 100\%$$

$$\text{其它 N 素生成比例: } \gamma = 1 - \alpha - \beta$$

式中: $C_0$ 为初始浓度, $C_t$ 为出水浓度.

# 2 结果与讨论

## 2.1 非贵金属催化还原 $\text{NO}_3^-$ -N的初步遴选

设置操作条件为:电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、极板距离6 mm、搅拌强度 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反应温度为室温(24 °C—26 °C),将模拟废水电解60 min后监测出水N素指标,结果如图2、3所示.

由图2可见,利用非贵金属为催化元素,阴极电解还原水中 $\text{NO}_3^-$ -N具有可行性.在备选的13种(包括Ti基)非贵金属元素中,多种金属对水中 $\text{NO}_3^-$ -N具有催化还原功能.从效果上分析,用于Ti基表面修饰的金属元素中,Fe、Cu、Co、Pb和Zn对 $\text{NO}_3^-$ -N的催化还原效率最高;Cd、Mg和Ti(无修饰)次之;Al、Ni、Cr、Sn和Ce对 $\text{NO}_3^-$ -N几乎无催化还原效果.TN去除率数据显示,非贵金属修饰阴极催化还原 $\text{NO}_3^-$ -N的产物基本上仍留存在液相中,即少气相N素生成并逃逸.

结合图 3 分析可得,实验条件下,除 Al 和 Cd 以外,其它金属元素修饰阴极催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 生成的主要产物均为  $\text{NH}_4^+$ -N. 除 Al、Ni 和 Ce 3 种对  $\text{NO}_3^-$ -N 几乎无催化还原效果的元素以外,其它各组的  $\text{NO}_3^-$ -N 还原产物中, $\text{NH}_4^+$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 占了绝大部分. 实验过程中,利用湿润的 pH 试纸监测电解体系逸出气体呈碱性. 由此可判断,以气相 N 素形式逃逸的少量含 N 元素气体中,仍有部分是  $\text{NH}_3$ -N. 理论分析认为,电解过程中,电解体系内电子交换频繁,化学反应活性高,诸如  $\text{NO}$ -N、 $\text{NO}_2$ -N、 $\text{NH}$ -N、 $\text{NH}_2$ -N、 $\text{N}_2\text{O}$ -N 等活性物质不可能长时间留存. 综上,非贵金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 过程中几乎无  $\text{N}_2$ -N 生成,其产物以在水中相对稳定的  $\text{NH}_4^+$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 为主.

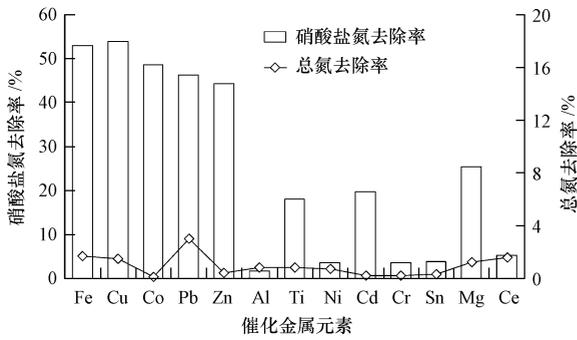


图 2 非贵金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 的效果和 TN 去除率

Fig. 2 Catalytic reduction results of  $\text{NO}_3^-$ -N by non-precious metals and TN removal rates

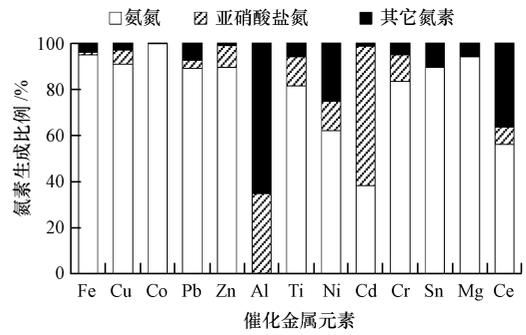


图 3 非贵金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 的产物组成

Fig. 3 Product composition of  $\text{NO}_3^-$ -N catalytic reduction by non-precious metals

### 2.2 非贵金属催化还原 $\text{NO}_3^-$ -N 的反应特性

选取 2.1 节中对  $\text{NO}_3^-$ -N 具有较高催化还原效率的金属元素 Fe、Cu、Co、Zn 和 Pb, 在室温下 ( $24\text{ }^\circ\text{C}$ — $26\text{ }^\circ\text{C}$ ) 分别进行  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原条件实验.

#### (1) 电流密度对 $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原效果的影响

设置极板距离 6 mm, 搅拌强度  $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 利用以上 5 组阴极分别在不同电流密度条件下将模拟废水电解 60 min, 监测出水 N 素指标结果如图 4、5 所示.

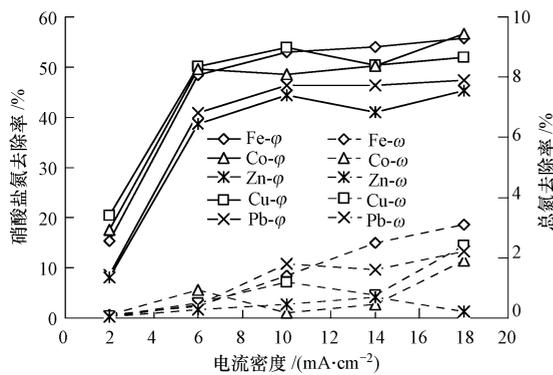


图 4 电流密度对  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率的影响

Fig. 4 Effect of current density on  $\text{NO}_3^-$ -N and TN removal rates

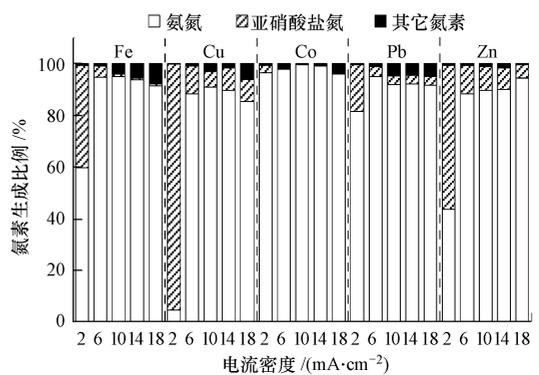


图 5 电流密度对  $\text{NO}_3^-$ -N 还原产物的影响

Fig. 5 Effect of current density on  $\text{NO}_3^-$ -N reduction product composition

由图 4 可见, 电流密度对 5 组修饰阴极  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率的影响基本一致. 当电流密度达到  $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 各阴极均达到较高的  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原水平. 随着电流密度的进一步增加, 阴极的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率没有显著的变化. 实验条件下, 5 种催化元素均不能将 TN 有效去除, 即向气相 N 素形式转化. 由图 5 可见, 除低电流密度 ( $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 条件下, Cu 和 Zn 催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 的主要产物为  $\text{NO}_2^-$ -N 以外, 其它各条件下主要产物均是  $\text{NH}_4^+$ -N. 各实验获得的  $\gamma$  值均处于较低水平, 且 TN 去除率  $\omega$  对  $\gamma$  仍有部分

贡献,可认为在实验的各电流密度条件下,很少有除  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 之外的其它 N 素生成. 随着电流密度的增加, $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原的产物中  $\text{NO}_2^-$ -N 比例呈下降趋势(除 Cu 元素在较高的电流密度条件下仍能维持一定的  $\text{NO}_2^-$ -N 生成). Co 元素在各种电流密度条件下均表现出了极高的  $\text{NH}_4^+$ -N 选择性.

从异相催化反应所经历的几个步骤来分析电流密度对水中  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原影响规律的机制. ①向催化表面传质: $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 为阴离子,需要在阴极表面进行催化,与电解体系中的自发电迁方向相反. ②吸附:由表面催化元素性质、比表面积大小和吸附质种类决定,实验条件下,同一种阴极对同类吸附质的吸附能力应基本相当. ③反应:还原剂对吸附在阴极表面的  $\text{NO}_3^-$ -N 或  $\text{NO}_2^-$ -N 进行还原,有效还原剂的量多有利于还原反应进行. ④脱附:和吸附过程相逆. ⑤向溶液传质: $\text{NH}_4^+$ -N 为阳离子,由阴极催化生成后向溶液传质与自发方向相反. 结合实验结果和①—⑤分析认为:随着电流密度的增加,电解端电压增加,极板间电场强度增加,①和⑤中电迁传质的抑制作用强化,不利于  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原反应进行;②和④主要受到催化元素种类和吸附质物化性能的影响,电流密度变化对该过程应无明显影响. 电流密度增加致使阴极电子迁移量增加,活性还原物质  $\text{H}_2$ (或 H)产量增加,对③过程而言,有利于催化还原反应进行.

综上所述,在实验电解体系内,受催化元素和阴极表面状态恒定的约束,当电流密度达到一定程度,②和④成为反应控制因素,致使  $\text{NO}_3^-$ -N 的催化还原去除率维持在一定的阈值内. 电流密度增加对  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原的传质过程和化学反应过程分别具有抑制和促进作用,两种因素的耦合作用下使得电流密度对  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率的影响呈现图 4 所示结果. 电流密度对  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原的产物具有一定的影响,电流密度达到一定值之后,阴极表面拥有足量的活性还原物质, $\text{NH}_4^+$ -N 成为  $\text{NO}_3^-$ -N 还原的主要产物.

### (2) 极板距离对 $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原效果的影响

设置电流密度  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 搅拌强度  $450 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 利用以上 5 组阴极分别在不同极板距离条件下将模拟废水电解 60 min, 监测出水 N 素指标, 结果如图 6、7 所示.

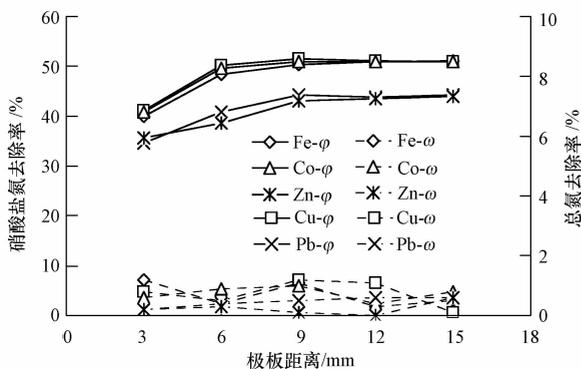


图 6 极板距离对  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率的影响

Fig. 6 Effect of plate distance on  $\text{NO}_3^-$ -N and TN removal rate

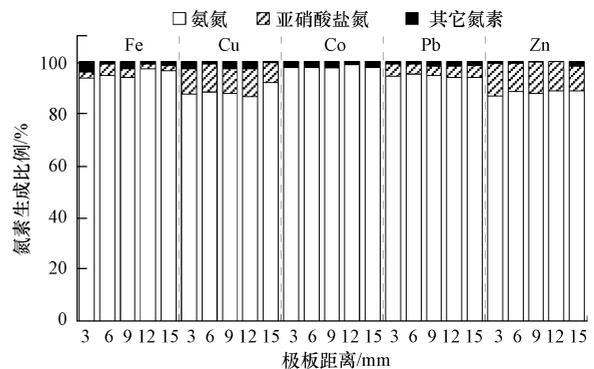


图 7 极板距离对  $\text{NO}_3^-$ -N 还原产物的影响

Fig. 7 Effect of plate distance on  $\text{NO}_3^-$ -N reduction product composition

由图 6 可见,极板距离过小(3 mm)会影响阴极催化去除  $\text{NO}_3^-$ -N 的效率. 但是,极距超过一定值后(Fe、Cu、Co 为 6 mm;Pb、Zn 为 9 mm), $\text{NO}_3^-$ -N 去除率基本不受其影响. 实验条件下,TN 去除率一直维持在较低的水平. 由图 7 可见,极板距离的改变基本不影响  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原产物的组成情况.

分析认为,每种元素修饰阴极的电解实验均在恒电流条件下进行,其阴极表面的选择性吸附和还原反应动力情况应相差不大. 由此可推断极板距离影响  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原效率的作用机制应该在电解体系的传质过程. 当极板距离过小,两平行板对夹在其间液体的粘滞作用相对增强,极板之间液体湍流度下降,从而导致  $\text{NO}_3^-$ -N 或其它 N 素化合物在其间的传质推动力下降,由此影响  $\text{NO}_3^-$ -N 的催化还原效率. 随着极板距离的增加,极板表面粘滞作用对其间液体湍流度的影响程度下降,直至无显著影响.  $\text{NO}_3^-$ -N 的催化还原效率也不再受极板距离的影响.

### (3) 搅拌强度对 $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原效果的影响

设置电流密度  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 极板距离 6 mm, 利用以上 5 组阴极分别在不同搅拌强度条件下将模拟

废水电解 60 min,监测出水 N 素指标,结果如图 8、9 所示。

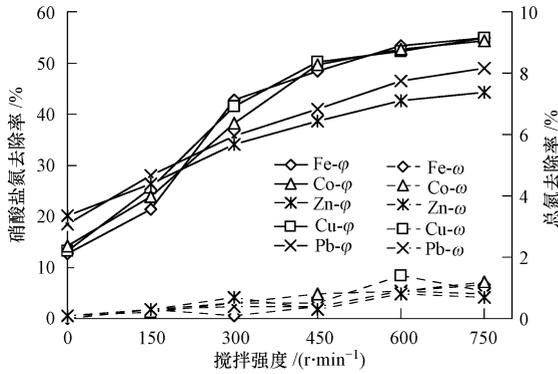


图 8 搅拌强度对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 TN 去除率的影响

Fig. 8 Effect of stirring intensity on NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and TN removal rate

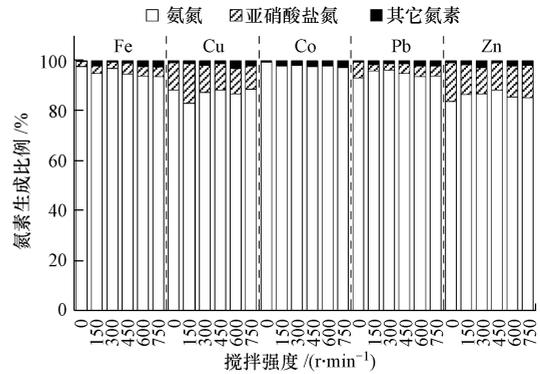


图 9 搅拌强度对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原产物的影响

Fig. 9 Effect of stirring intensity on NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N reduction product composition

由图 8 可见,电解体系的搅拌强度对各种阴极催化还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的效率有较为显著的影响,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率随着搅拌强度的增加而增加. 各实验条件下, TN 去除率一直维持在较低的水平. 由图 9 可见, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 催化还原的主要产物为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; 各催化阴极对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的选择性随搅拌强度的变化没有明显的规律性,但总体维持在一定的范围内, Cu 和 Zn 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 生成比例最高, Co 在催化反应中几乎无 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 生成; 各催化电解体系中生成的其它 N 素比例均处于较低水平,若除去 TN 去除率的贡献,可认为水体中几乎无其它 N 素生成.

分析认为,搅拌强度对水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 催化还原的影响机制主要表现为对反应物或生成物传质的影响. 由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 或 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 需要在阴极表面还原,其传质方向和电迁作用相反,因此需要外力搅拌提供传质动力. 图 8 数据显示,在搅拌强度较低的情况下,传质成为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 催化还原的控制步骤,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率较低;当搅拌强度增加到一定程度后,传质对还原反应的影响显著性降低,进一步增加搅拌强度也不能明显地提高 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率.

### 2.3 催化电解无害化去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的实验效果

从环境效益上分析,利用电解法将水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 催化还原为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 并无实际意义. 按研究<sup>[15]</sup>所提出的思路,以 Cl<sup>-</sup> 为支持电解质,通过 Cl<sup>-</sup>→HOCl→Cl<sup>-</sup> 的化学反应循环为电子转移中介体系,依据折点氯化原理,将阴极催化还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 生成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化为 N<sub>2</sub>-N, 达到无害化处理的目的.

2.1 和 2.2 节数据显示,以 Fe、Cu 和 Co 为表面催化元素的阴极在电解还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 反应中表现出较好的活性. 分别以 Fe、Cu 和 Co 元素修饰的 Ti 基电极为阴极,以 NaCl (500 mg·L<sup>-1</sup>, 以 Cl<sup>-</sup> 计) 为支持电解质,室温 (24 ℃—26 ℃) 环境中,在电流密度 6 mA·cm<sup>-2</sup>、极板距离 6 mm 和搅拌强度 450 r·min<sup>-1</sup> 条件下进行电解实验. 实验过程中各项 N 素指标的监测数据如图 10 所示.

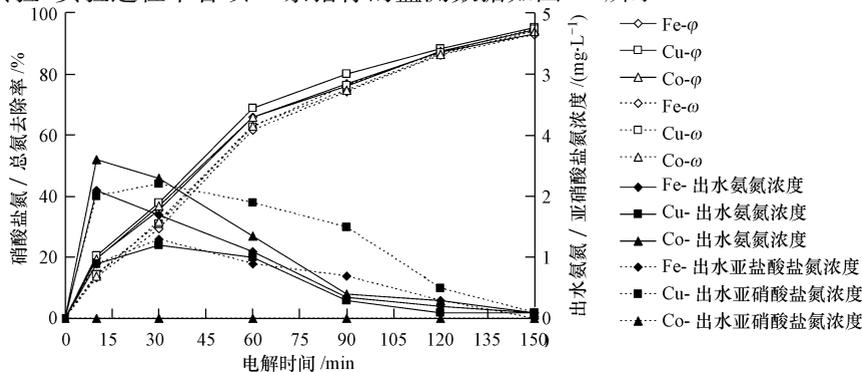


图 10 非贵金属催化电解无害化去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的效果

Fig. 10 Harmless removal results of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N by non-precious metals catalytic electrolysis

由图 10 可见,以 Fe、Cu 或 Co 为催化元素,在  $\text{Cl}^-$  支持电解下,均能有效地去除水中的  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN. 实验过程中,定性分析电解体系逸出气体主要成分为  $\text{N}_2$ . 实验条件下,Fe、Cu 和 Co 3 组催化元素对  $\text{NO}_3^-$ -N 的电解去除效果和反应过程特性大致相似.

在催化电解过程中,水中  $\text{NO}_3^-$ -N 逐步被阴极催化还原, $\varphi$  值在 60 min 时达到 67% 左右,而在 150 min 时达到 93% 以上,此时  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度已降至  $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下. 按 2.2 节的研究结果,在上述实验条件下, $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原的主要产物为  $\text{NH}_4^+$ -N. 由于电解体系以 NaCl 为支持电解质,则存在以下化学反应,①阳极表面:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ ; ②溶液中:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ ; ③HOCl 的生成和水中  $\text{NH}_4^+$ -N 的消除有直接关系,化学反应为:  $\text{NH}_4^+ + 1.5 \text{HOCl} \rightarrow 0.5 \text{N}_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O} + 2.5 \text{H}^+ + 1.5 \text{Cl}^-$ . 由于反应的同步进行,水中  $\text{NH}_4^+$ -N 仅在电解初始有少量累积,90 min 后  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度均小于  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 此外, $\text{NO}_2^-$ -N 浓度均处于较低水平,并随着电解时间增加而降低,150 min 后低于  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 由于电解体系内存在一套反应机制,使得总体上  $\text{NO}_3^-$ -N 向  $\text{N}_2$ -N 转化,因此水中 TN 去除率随着电解时间的增加而增加,150 min 后可达 92% 以上.

### 3 结论

(1) 经非贵金属元素 Fe、Cu、Co、Pb 和 Zn 表面修饰的 Ti 基电极,在阴极电场的作用下,可将水中  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原,还原产物主要为  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N,产物组成比例与催化元素的选择性和电解条件相关.

(2) 电解体系的电流密度、极板距离和搅拌强度对非贵金属催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 的反应特性均存在影响,其作用机制与表面异相催化反应的组成步骤相关.

(3) 以  $\text{Cl}^-$  为支持电解质,通过非贵金属修饰电极催化还原  $\text{NO}_3^-$ -N 生成  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}^-$  反应循环体系氧化  $\text{NH}_4^+$ -N 生成  $\text{N}_2$ -N 的工艺步骤,可实现水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的无害化去除. 以  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl(以  $\text{Cl}^-$  计)为支持电解质,在温度  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ — $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ,电流密度  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、极板距离 6 mm、搅拌强度  $450 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ -N 模拟废水电解 150 min 后, $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率均达 90% 以上.

### 参 考 文 献

- [1] Vorlop K D, Tacke T. Erste schritte auf dem weg zur edelmetall katalysierten nitrund nitritent fernung aus trinkwasser[J]. Chem Ing Tech, 1989, 61: 836-845
- [2] Hoerold S, Tacke T, Vorlop K D. Catalytic removal of nitrate and nitrite from drinking water-1. screening for hydrogenation catalyst and influence of reaction conditions on activity and selectivity [J]. Environ Tech, 1993, 14(10): 931-945
- [3] Prusse U, Hahnlein M, Daum J, et al. Improving the catalytic nitrate reduction [J]. Catal Today, 2000, 55(1/2): 79-90
- [4] Gauthard F, Epron F, Barbier J. Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition [J]. J Catal, 2003, 220(1): 182-191
- [5] Jacinto S, Hannelore V. Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 57(4): 247-256
- [6] Wang Y, Qu J H, Liu H J. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrothermalite-supported Pd-Cu catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 272(1/2): 31-37
- [7] Barrabes N, Just J, Dafinov A, et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor the effect of copper nanoparticles [J]. Appl Catal B: Environ, 2006 62(1/2): 77-85
- [8] Garron A, Epron F. Use of formic as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water [J]. Water Res, 2005, 39(13): 3073-3081
- [9] Chaplin B, Roundy E, Guy K, et al. Effects of natural water ions and humic acid on catalytic nitrate reduction kinetics using an alumina supported Pd-Cu catalyst [J]. Environ Sci Tech, 2006, 40(9): 3075-3081
- [10] 高建峰, 徐春燕, 王久芬, 等. 无机膜复合催化反应器脱除水中硝酸盐氮 [J]. 环境化学, 2008, 27(5): 596-599
- [11] 张燕, 陈英旭, 刘宏远. Pd-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化还原硝酸盐的研究 [J]. 催化学报, 2003, 24(4): 270-274
- [12] 周丽, 邓慧萍, 桑松表. 多孔钛板负载 Pd-Cu 催化还原水中硝酸盐氮的研究 [J]. 环境化学, 2008, 27(2): 172-176
- [13] 周丽, 邓慧萍, 刘振中, 等. 多孔钛板负载 Pd-Sn 电催化去除硝酸盐氮的研究 [J]. 供水技术, 2007, 1(5): 32-36
- [14] Warna J, Turunen I, Salmi T, et al. Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor [J]. Chem Eng Sci, 1994, 49(28B): 5763-5773

- [15] 叶舒帆, 胡筱敏, 张杨, 等. 一种新型电化学法处理硝态氮废水的初步研究[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1827-1833
- [16] HJ 535—2009 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S]
- [17] HJ/T346—2007 水质硝酸盐氮的测定紫外分光光度法(试行) [S]
- [18] GB/T 7493—87 水质亚硝酸盐氮的测定分光光度法[S]
- [19] GB11894—89 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].

## STUDY ON $\text{NO}_3^-$ -N REMOVAL IN WATER BY NON-PRECIOUS METAL CATALYTIC REDUCTION

YE Shufan<sup>1,2</sup> HU Xiaomin<sup>1</sup> HE Yingdian<sup>1</sup> ZHANG Yang<sup>3</sup>

(1. College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, 110004, China;

2. Wenzhou Environmental Protection Design & Research Institute, Wenzhou, 325027, China;

3. Wenzhou Medical College of Information & Engineering, Wenzhou, 325035, China)

### ABSTRACT

In this work, research of  $\text{NO}_3^-$ -N catalytic reduction by non-precious metals was carried out, based on the mechanism analysis of bimetallic catalytic reduction on  $\text{NO}_3^-$ -N and the research of common metallic catalytic electrolysis denitrification. The results indicate that Fe, Cu, Co, Pb and Zn presented high catalytic reductive activity for  $\text{NO}_3^-$ -N in cathode field. The major products of  $\text{NO}_3^-$ -N catalytic reduction were  $\text{NO}_2^-$ -N and  $\text{NH}_4^+$ -N and the proportion of the reduction products was influenced by the catalyst selectivity and the electrolysis condition. Current density, plate distance and stirring intensity had certain effect on catalytic reduction respectively. And the influence was associated with the control steps of catalytic reaction. The experiment of  $\text{NO}_3^-$ -N removal using Fe, Cu or Co modified cathode in catalytic electrolysis reaction showed that the removal rates of  $\text{NO}_3^-$ -N and TN in  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ -N stimulated wastewater reached 90% after 150 mins when electrolyzed at the supporting electrolyte of  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl (measured by  $\text{Cl}^-$ ), temperature of  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ — $26 \text{ }^\circ\text{C}$ , current density of  $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , plate distance of 6 mm, and stirring intensity of  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Keywords:** nitrate-N, non-precious metal, catalytic reduction, electrolysis.