

多孔钛板负载 Pd-Cu 阴极电催化还原饮用水中硝酸盐的研究

范经华, 范彬*, 鹿道强, 曲丹, 栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 研究了以多孔钛板负载钯-铜(4:1)合金作为阴极, 通过电催化还原脱除饮用水中硝酸盐氮的效果和主要影响因素。试验表明, 电催化反硝化的主要产物为氮气, 钯-铜合金的电催化活性可达到 $16.69 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 选择性可达 96.9%。在低硝酸盐氮浓度下, 电催化反硝化反应符合表观一级反应动力学, 高浓度时符合零级反应动力学。当槽压低于 1.5V 或电流强度小于 5mA 时, 阴极几乎不会发生硝酸盐氮的还原反应; 而当槽压大于 4.2V 时或电流强度大于 30mA 时, 阴极生成氮气的副反应显著增加。中性条件下电催化反硝化的活性和选择性都能达到较好的效果, 酸性条件下反应活性增加但选择性降低。溶液中的传质对反硝化没有显著影响。溶液中存在的其它阴离子对反硝化不利, 不同阴离子对反硝化反应的影响次序为 $\text{ClO}_4^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^-$ 。

关键词: 多孔钛; 钯铜合金; 电催化脱硝; 饮用水

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1117-06

Electrocatalytic Reduction of Nitrate from Drinking Water by Porous Titanium Loaded Pd-Cu Cathode

FAN Jing-hua, FAN Bin, LU Dao-qiang, QU Dan, LUAN Zhao-kun

(SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: We investigated performances as well as influencing factors of electrocatalytic denitrification of a porous titanium loaded Pd-Cu (4:1) cathode, from drinking water. Up to 96.9% of NO_3^- -N may be reduced to N_2 with electrocatalytic activity as $16.69 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$. The Nitrate reduction presented an apparent first order reaction at lower nitrate concentration, while a zero order reaction at higher nitrate concentration. Little nitrate reduction was observed when cell voltage (or current) was lower than 1.5 V (or 5 mA); the side reaction of ammonium production became noticeable if the cell voltage (or current) was higher than 4.2 V (or 30 mA). Both the activity and the selectivity were good at a neutral pH; at acidic pH, the activity increased while the selectivity decreased. Mass transfer in solution was found little effect on the reactions in the tests. Other anions such as ClO_4^- , HCO_3^- , Cl^- did somewhat harms to NO_3^- -N removal with sequence of $\text{ClO}_4^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^-$.

Key words: porous titanium; Pd-Cu alloy; electrocatalytic denitrification; drinking water

地下水硝酸盐的污染已经引起人们普遍的关注。污染大部分来源于农业生产中氮肥的过量使用, 动物的排泄物, 以及大气中氮氧化物的沉积。摄入过多的硝酸盐对人的健康有多方面的影响^[1]。在溶液中, 硝酸根是一种很弱的碱, 也是一种很弱的配位体, 与一般的金属离子不能形成难溶的沉淀。以 NO_3^- -N 计, 欧盟规定的饮用水标准为 11.6 mg/L , 推荐为 5.3 mg/L ; 美国 EPA 和世界卫生组织 (WHO) 制定的饮用水标准 10 mg/L , 推荐为 5 mg/L 。

目前已经投入使用饮用水的脱硝方法主要是传统的脱盐方法(离子交换、反渗透、电渗析)和生物反硝化, 这些方法由于自身的局限性, 难以同时满足安全性、经济性和可持续发展的要求, 另外生物反硝化法还不适合在中小型的水处理中应用^[2]。国内外不

断提出一些新的工艺方法, 如近年来备受关注的化学催化反硝化法^[3,4]。然而作为还原剂的氢气在常压下溶解度小, 使用中的安全性不佳, 不利于化学反硝化的实际应用^[5]。近年来应用电化学催化反硝化法技术受到世界各国研究人员的关注, 并成为水处理技术研究领域的前沿课题^[6]。

实验结果证明, 各种应用于硝酸根还原的实验电极催化剂材料中, 双金属电极通常具有较高的催化活性。de Voors 等人研究表明, Pd-Cu 合金催化剂在具有高活性的同时表现出很好的 N_2 选择性^[7]。以往文献在有关实际应用方面较少涉及, 而且一些

收稿日期: 2005-04-06; 修订日期: 2005-05-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA649120)

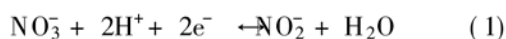
作者简介: 范经华(1979~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境水化学。

* 通讯联系人

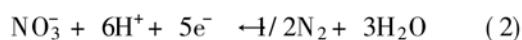
研究所选用的阴极材料也不符合环境保护的要求,如 Cd、Pb 等. 因此有必要开发一种具有工业应用前景的且利于环保的电催化还原脱硝技术. 本文研究了以多孔钛板负载的 Pd-Cu 合金为阴极的电化学反应器对饮用水中硝酸盐氮的去除效果,初步讨论了电流强度、pH 值、对流传质等对催化活性和选择性的影响,并对反应的动力学进行了研究.

1 反应原理

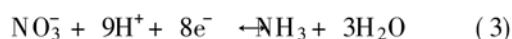
有关硝酸根的电化学还原的机理,目前存在 2 种解释: ① 电解时,阴极的 H^+ 首先被还原, NO_3^- 间接被表面吸附的 H 还原; ② 在电解池阴极直接被电子还原,电子在电路中移动,溶液中的质子补充到阴极,保持化学当量平衡. 常规的 Langmuir-Hinshelwood 动力学研究表明,氢和硝酸根在催化剂电极表面的吸附位不同,因此多数人持后一种或 2 种机理同时存在的解释^[7]. 电解时,阴极可能发生的还原反应为硝酸根向氮气和氨氮的转化:



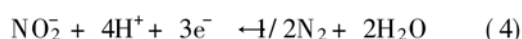
$$E^0 = 0.01V$$



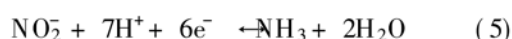
$$E^0 = 0.26V$$



$$E^0 = -0.12V$$



$$E^0 = 0.406V$$

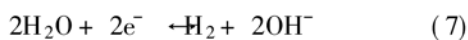


$$E^0 = -0.165V$$



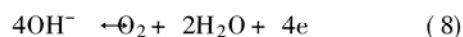
$$E^0 = -0.45V$$

阴极的副反应为还原析氢反应:

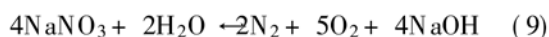


$$E^0 = 0V$$

阳极的主要反应为氧气的生成:



电极的总反应可表示为:



2 材料与方法

2.1 试验装置

试验装置如图 1 所示. 选用 2 块由北京有色金属研究总院提供型号 DTB-3 的多孔钛板, 直径 10cm, 厚 0.5cm, 孔径 10~20 μ m, 比表面积约为

40m². 以其中 1 块为阳极, 另一块采用浸渍法负载 Pd-Cu 合金作为阴极, Pd-Cu 合金电极的制备如下:

① 将多孔钛板浸渍于 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (分析纯) 和 $[Pd(OAc)_2]_3$ (化学纯) 的混合溶液, 48h 后取出, 室温下晾干; ② 在 573K 下培烧 2h 后, 冷却至室温; ③ 在 $NaBH_4$ 溶液中还原, 然后反复用蒸馏水清洗后干燥. 经计算钛板上 Pd-Cu 合金的负载量为 0.02g, 上述各步骤中所配溶液中各种溶质的质量参照文献[8].

反应器为圆柱状, 沿横截面放置电极板, 以 1 片厚度约 0.5mm 的尼龙网将 2 个电极板分隔. 分别将阴极和阳极与直流电源(WYK3020, 扬州金通电子有限公司)的+极和-极连接, 反应时的槽压采用万用表(A830L, 深圳市山创仪器仪表有限公司)测量, 反应时的电流强度采用回路上串联的数字电流表(DM3A-DA2 型, 东崎电器公司)测量. 装置运行时为封闭循环, 水流自下而上, 利用蠕动泵(Model 7519-20, Cole-Parmer Instrument Company)实现水流的循环. 定时取样, 以硝酸根的去除效果和电流效率为评价指标. 装置内总保有水量为 1000mL, 每次取样 5 mL 测量 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_3 -N, 忽略取样对反应溶液体积的影响.

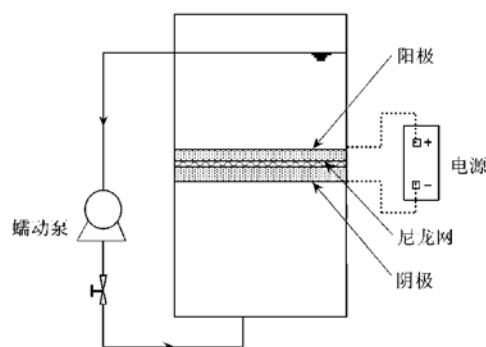


图 1 电催化还原硝酸盐氮反应器示意图

Fig. 1 Schematic sketch of the cell for electrocatalytic reduction of NO_3^- -N

2.2 分析方法

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^[9]. 上述分析均采用 HACH DR/4000U (HACH, 美国) 分光光度计进行测量, 分析所用试剂均为分析纯.

2.3 主要参数的计算方法

硝酸盐的去除率(x)表示为:

$$x(\%) = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100 \quad (10)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为硝酸盐氮的起始和电解 t 时间后的浓度。

生成反应产物(氮气或氨氮等)的电流效率可表示为:

$$\phi_i = m_i \times n_i \times F / q \quad (11)$$

其中 i 表示反应产物, m_i 表示生成的摩尔数, n_i 表示生成 i 所需电子转移数, F 为法拉第常数 (96 500C/mol), q 表示反应中转移的总电量。

总的电流效率为生成各种产物的分电流效率之和, 即:

$$\phi = \sum \phi_i \quad (12)$$

催化剂的活性以单位时间单位质量催化剂量上脱除的硝酸盐氮量表示:

$$\lambda = m_{\text{NO}_3^- \text{-N}} / (m_{\text{Pd}} \cdot t) \quad (13)$$

硝酸盐氮降解后溶液中的主要副产物为氨氮, 因此催化剂的选择性则以氨氮的生成量表示, 氨氮的量越多, 表示催化剂的选择性越差。

$$\sigma = m_{\text{NH}_4^+ \text{-N}} / \sum m_i \quad (14)$$

3 结果与讨论

3.1 硝酸盐氮的去除效果

试验以自来水配制含 NO_3^- 水样, 水样的体积不少于达到反应器中循环所需。原水中初始 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 25 mg/L, 与一般受污染水体的浓度相近。控制反应器的电压小于 3V, 电流保持在 10mA, 60 h 后 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的浓度为 5.33 mg/L, $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度分别为 0.012 mg/L 和 0.61 mg/L。出水中产生 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 不超过饮用水标准。考虑到自来水中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的本底含量, 反应运行中产生的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 量可忽略不计。硝酸根的去除率达 78.5%, 催化活性达 16.69mg/(g·h)。对氨氮的选择性仅为 3.1%。图 2 为脱除硝酸盐氮的时间曲线。很明显, 低浓度下硝酸根的电催化还原降解符合表观一级动力学反应规律。

3.2 反应条件的影响

分别从发生电化学反应的电流密度, 溶液初始 pH 值, 硝酸盐氮的初始浓度以及进水流速 4 个方面考察了不同反应条件下的脱硝效果, 试验同样以自来水配制含 NO_3^- 水样。

3.2.1 外加电压及电流强度对脱硝效果的影响

在溶液初始 pH 7.3、循环流速 10 cm³/min 的条件下, 依次将回路中的电流强度分别定在 5 mA,

10 mA, 30 mA 考察对脱硝效果的影响, 如图 3 所示。

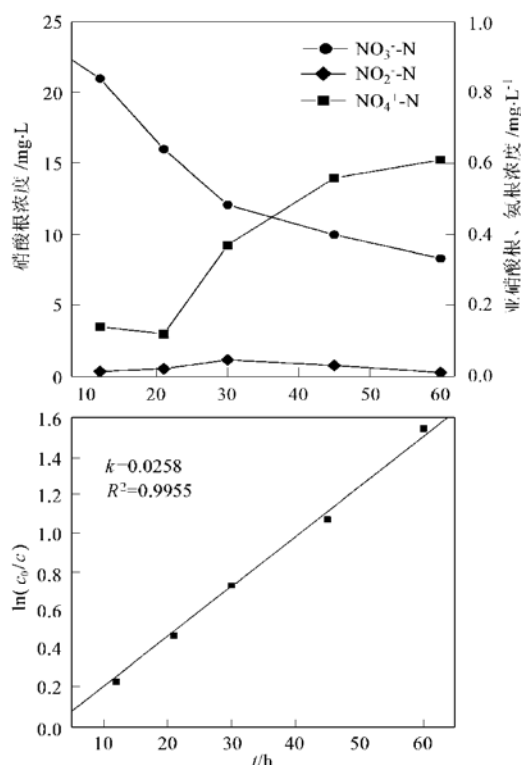


图 2 多孔钛板负载 Pd-Cu 合金电极对硝酸盐氮的去除效果

Fig. 2 Removal of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ with time over Pd-Cu/Ti

试验中当电流强度低于 5 mA (槽压 1.5V), 60h 反应器内硝酸盐氮的浓度几乎没有变化, 表明在此反应条件下不能发生硝酸盐还原反应, 可推测此时发生的电化学反应主要是水的电解反应。如反应式 (1) (2) (4) 所示硝酸盐氮生成氮气的阴极反应电极电位高于水电解产氢的阴极反应电极电位, 之所以不能根据反应的热力学电极电位大小次序首先发生硝酸盐氮的还原反应, 说明硝酸盐氮还原为氮气的反应有较高的能垒。虽然采用了电极催化的措施, 本研究在槽压为 1.5V 时, 阴极电极电位尚不足以克服硝酸盐氮还原反应的能垒, 因此水的电解反应先于硝酸盐氮的还原反应而发生。

从图 3(a) 中可以看出, 继续升高槽压, 当电流强度分别为 10mA (槽压 2.7V)、20mA (槽压 3.4V) 和 30mA (4.2V) 时, 发生了明显的硝酸盐氮的还原反应, 经过 60h 的通电反应, 水中的硝酸盐氮的浓度分别降低至 5.33 mg/L、4.3 mg/L 和 2.3 mg/L。但从图 3(b) 可以看到, 随着电流强度由 10mA 升高到 30mA, 水中氨氮生成的速度有显著增加。当电流为 30mA 时, 60h 后出水中氨氮含量达到

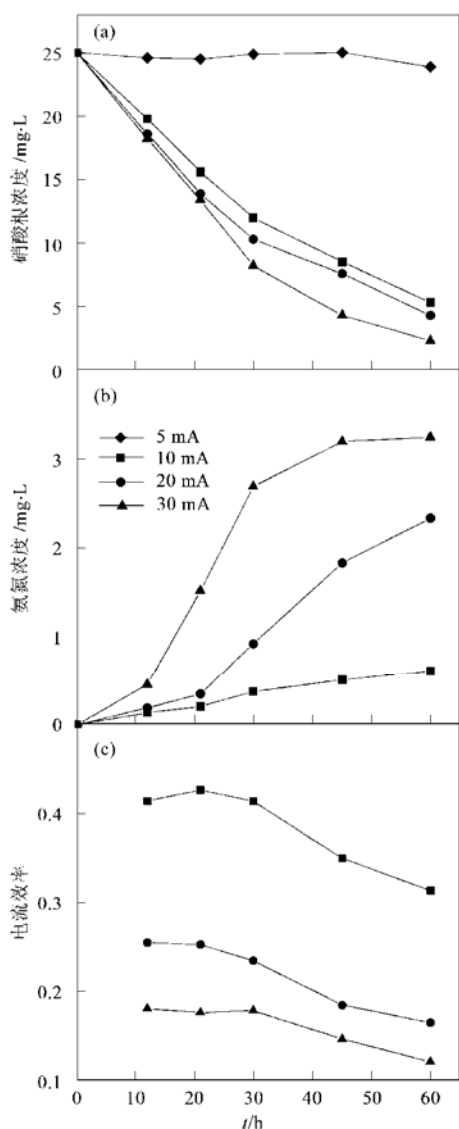


图3 不同电流密度下硝酸根的去除效果和电流效率

Fig. 3 Removal of $\text{NO}_3\text{-N}$ and current efficiency with time at different current

3.25 mg/L. 目前对硝酸盐氮的电化学反应器的机理尚没有形成统一的认识. 若硝酸盐氮在阴极发生的是直接电极反应, 则由电极反应式(1)~(6)可以看出, 随电极电位降低, 生成氨氮的热力学趋势增加. 但从图 3(c)可以看出, 随着电流密度增加, 用于硝酸盐还原的电流效率有显著降低. 说明随电流密度增加, 阴极析氢副反应所占的比例显著增加. 因此间接还原理论认为, 阴极产生的过多的氢促进 N-H 键合, 而不利于了 N-N 的形成. Xing 等人利用 Au 电极负载 Cd 催化剂得到了相同的现象^[10], 即低电流密度有利于生成 N_2 的反应, 而在电流密度较高时产生 NH_4^+ . 图 3(b) 的试验结果表明, 无论反应机理如何, 在硝酸盐氮的电催化反硝化过程中, 都有

必要将槽压或电流控制在一合理的范围之内.

3.2.2 溶液初始 pH 值对脱硝的影响

考察了循环流速 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, 电流密度 10 mA 时在不同溶液初始 pH 值的情况. 由图 4(a) 可知随着 pH 的增高, 硝酸盐氮还原的程度下降, 图 4(c) 也表明还原反应的电流效率也随 pH 升高而下降, 在 $\text{pH} = 5.8, 7.3, 10.3$ 时, 总还原反应的电流效率分别为 31%、32%、17%, 说明在弱酸性条件下硝酸盐氮总的还原反应的速度显著大于在中性和碱性条件下的还原速度. 但从图 4(b) 所示, 随着 pH 的增加, 氨氮浓度增加, 其中在弱酸性条件下氨氮浓度显著大于其它 2 种 pH 的情况. 随初始 pH 由酸性向碱性变化, 硝酸盐还原速度下降, 但还原反应的选择性有

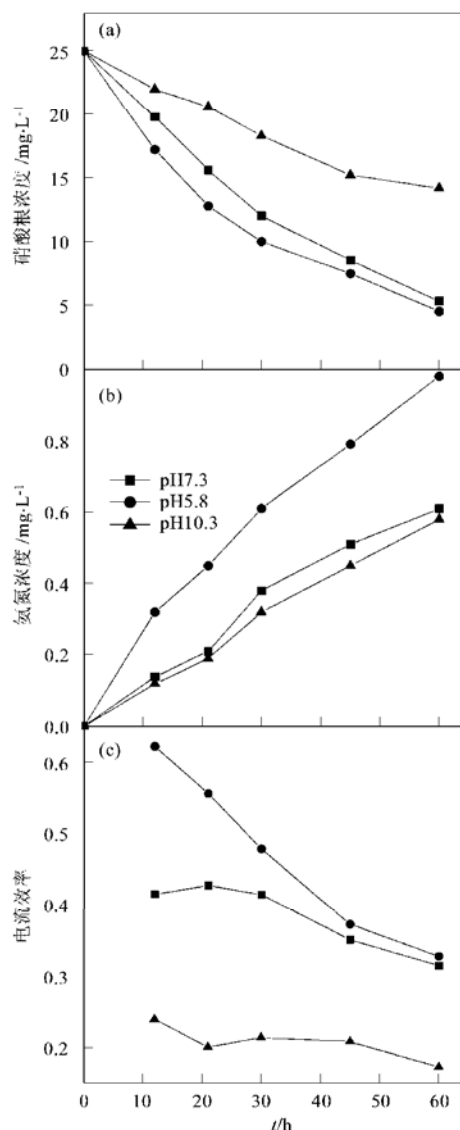


图4 不同溶液初始 pH 值条件下硝酸根的去除效果和电流效率

Fig. 4 Removal of $\text{NO}_3\text{-N}$ and current efficiency with time at different initial pH

所增加. 副产物溶液中 pH 值的变化不仅对 NO_3^- 降解速率有很大影响, 同时也关系着脱硝产物的选择性. 在弱酸性条件下 ($\text{pH} = 5.8$), 电流效率提高, 同时出水氨氮略有升高的倾向; pH 值的升高 ($\text{pH} = 10.3$), 不利于 NO_3^- 的还原, 而且电流效率降低.

在不同的 pH 值下, 硝酸根及其还原产物的存在形态和浓度分布不同. 硝酸根本身带有负电荷, 与阴极表面有静电排斥作用. 而根据共轭酸碱理论, 硝酸根是一种弱碱, pH 降低, 溶液中 HNO_3 浓度增加, 有利于硝酸盐氮在电极表面的吸附, 从而有利于硝酸盐氮在阴极表面的还原反应. 若硝酸盐氮在阴极表面发生的是直接还原, 则根据阴极反应式 (1) ~ (6), 随溶液 pH 降低, 一方面有利于所有阴极反应向反应式的右侧进行, 另一方面比较式 (3) 与式 (2) 或比较式 (5) 与式 (4) 可以发现, 生成 NH_3 的反应比生成 N_2 的反应对溶液中 $[\text{H}^+]$ 更为敏感, 因此 pH 降低, NH_3 生成速度增加的幅度更大, 导致溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度增加. 若硝酸盐氮在电极表面发生的是间接还原反应, 如图 4(c) 所示, 随 pH 降低, 硝酸盐氮还原的电流效率降低, 意味着用于产氢的电流效率增加, 或者说电极表面氢原子浓度增加更为迅速, 使 N-H 键合的几率增加的速度更快, 导致溶液中氨氮浓度增加.

3.2.3 硝酸盐氮的初始浓度对脱硝效果的影响

在电流强度 10mA、溶液初始 pH 值 7.3、流速 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的条件下, 考察硝酸盐氮的初始浓度对脱硝效果的影响, 结果见图 5. 当进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为 100 mg/L 和 300 mg/L 时, 60h 后硝酸盐氮的浓度分别降至 62.0 mg/L 和 247.4 mg/L , 电流效率与低浓度 (25 mg/L) 相比在相同的反应时间内分别提高 29.3% 和 52.6%. 很明显, 硝酸根浓度的增加, 不仅增加了反应基质在电极表面的吸附占位, 加快了反应速度, 电流效率相应提高. 当硝酸根浓度达到 300 mg/L 时, 降解速率已接近零级动力学方程. 如前所述 (见 3.3.1) 在低浓度时硝酸盐氮的还原符合表观一级动力学方程, 此时电极表面活性位置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. 而当溶液浓度达到一定时, 电极表面的吸附达到饱和, 溶液浓度不再是反应速率的影响因素, 因此在高浓度下硝酸盐氮的还原更符合零级动力学反应的机理.

3.2.4 循环流速对脱硝效果的影响

循环流速实际上反映了反应过程中对流传质的

快慢. 图 6 反映在初始浓度为 25 mg/L 时不同循环流速下溶液中硝酸盐氮浓度随通电时间的变化. 实验中发现, 在如图所示的 3 种流速下, 反应的总电流强度没有显著变化. 图 6 也显示, 在实验误差范围内, 如图所示的 3 种流速对硝酸盐氮去除的效果几乎没有影响. 这一结果表明, 在所研究的试验条件下, 溶液中的传质过程对反应没有显著的影响.

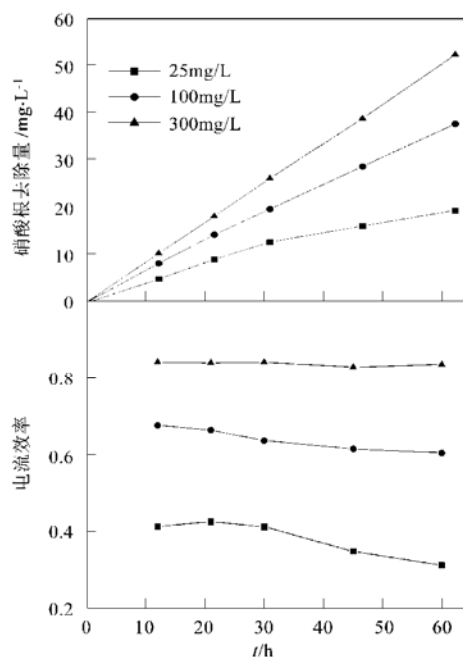


图 5 溶液初始浓度对硝酸根的去除和电流效率的影响

Fig. 5 Removal of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ and current efficiency with time at different initial concentration

3.2.5 阴离子效应

在前面的试验研究中, 反应溶液均是用自来水配置. 为考察水中不同阴离子对脱硝的影响, 本试验以去离子水配制 3 份含 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 25 mg/L 的相同水样, 然后在每份水样中分别加入 ClO_4^- , Cl^- , HCO_3^- , 反应前混合液 pH 值控制在 7 到 8 之间, 其中各种阴离子浓度也均为 0.10 mol/L , 试验结果如图 7 所示. 在本研究中, 上述阴离子对试验中脱硝反应活性的影响按由小至大的顺序依次为 $\text{ClO}_4^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^-$. 文献中对催化反硝化中的阴离子的影响多用竞争吸附理论予以解释. ClO_4^- 是一种最惰性的阴离子, 对硝酸盐氮催化还原的影响最小, 在这一点上本文的试验结果与文献中的报道一致. 但一些研究报道 HCO_3^- 的阴离子效应大于 Cl^- [11], 并认为是由于 HCO_3^- 与 NO_3^- 的空间结构相似, 与 NO_3^- 竞争相同的位置导致; 但也有报道 Cl^- 对硝酸盐氮

还原的不利影响更大^[7]. 因此, 关于阴离子对电催化反硝化的影响还有待进一步研究.

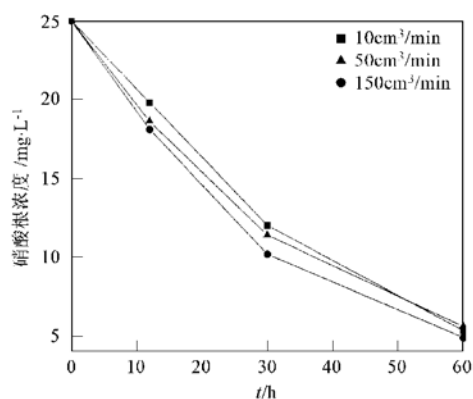


图 6 不同流速下硝酸根的去除效果

Fig. 6 Removal of NO₃⁻-N with time in various flow rates

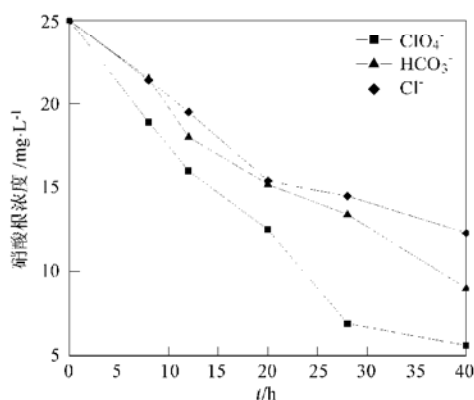


图 7 硝酸根在不同阴离子中的去除效果

Fig. 7 Electrochemical reduction of 25 mg/L NO₃⁻-N in other anions

4 结论

采用多孔钛板负载 Pd-Cu(4:1) 合金作为阴极, 利用电化学反应器可以脱除饮用水中的硝酸盐氮, 在通常饮用水源中的硝酸盐氮浓度范围内, 电催化反硝化的活性可至 16.69 mg/(g·h)、生成 N₂ 的选择性可达 96.9%. 在低硝酸盐氮浓度下, 电催化反硝化反应符合表观一级反应动力学, 高浓度时

符合零级反应动力学. 本试验中, 当槽压低于 1.5V 或电流强度小于 5mA 时, 阴极几乎不会发生硝酸盐氮的还原反应; 而当槽压大于 4.2V 时或电流强度大于 30mA 时, 阴极生成氨氮的副反应显著增加. 中性条件下电催化反硝化的活性和选择性都能达到较好的效果, 酸性条件下反应活性增加但选择性降低. 本研究中, 溶液中的传质对反硝化没有显著影响. 溶液中存在的其它阴离子对反硝化不利, 不同阴离子对反硝化反应的影响次序为 ClO₄⁻ < HCO₃⁻ < Cl⁻.

参考文献:

- [1] 曲久辉, 范彬, 等. 地下水脱硝[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 1~8.
- [2] 范彬, 曲久辉, 刘锁祥, 等. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 44~48.
- [3] Horold S, Tacke T, Vorlop K D. Catalytic removal of nitrate and nitrite from drinking water: 1. Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity[J]. Environ. Tech., 1993, 14: 931~939.
- [4] 张燕, 陈英旭, 刘宏远. Pd-Cu/γ-Al₂O₃催化还原硝酸盐的研究[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 270~274.
- [5] 范彬, 黄霞. 化学反硝化法脱除地下水中的硝酸[J]. 中国给水排水, 2001, 17: 27~31.
- [6] Gootzen J F E, et al. Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium[J]. Applied Catalysis A, General, 1999, 188: 127~136.
- [7] de Vooy A C A, Van Santen R A, Van Veen J A R. Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes[J]. J. Mol. Catal., 2000, 154: 203~215.
- [8] Ilcin O M, Cuperus F P, Nosova L V, et al. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance[J]. Catalysis Today, 2000, 56: 137~145.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258~281.
- [10] Xing X, Scherson D A, Mak C. The electrocatalytic reduction of nitrate mediated by underpotential deposited cadmium gold and silver electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 2166~2172.
- [11] Pintar A, Setine M, Levec J. Hardness and salt effects on catalytic hydrogen of aqueous nitrate solution[J]. J. Catal., 1998, 174(1): 72~78.