

一种新型电化学法处理硝态氮废水的初步研究

叶舒帆¹, 胡筱敏^{1*}, 张杨², 董俊¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 2. 东北大学信息科学与工程学院, 沈阳 110004)

摘要:通过对 Pd-Me 双金属催化还原 NO_3^- -N 和折点氯化法处理 NH_4^+ -N 的相关理论分析, 提出了一种基于电化学法的新型 NO_3^- -N 废水处理工艺. 即利用具有电子空轨的常见金属元素修饰 Ti 基获得催化阴极, 在电场的作用下, 将 NO_3^- -N 催化还原; 通过调整催化元素的配比和电解条件, 控制 NO_3^- -N 还原产物主要为 NH_4^+ -N; 利用阳极氧化 Cl^- 生成高氧化性物质 HOCl, 将 NH_4^+ -N 氧化为无害产物 N_2 -N. 结果表明, 金属元素 Co 和 Cu 修饰 Ti 基制得阴极可以有效地催化还原模拟废水中的 NO_3^- -N; 按前驱物溶液金属元素摩尔比 1:1 制得 Ti 基 Co-Cu 复合涂层催化阴极, 可以将 NO_3^- -N 高效催化还原为 NH_4^+ -N; 电解体系中引入 Cl^- 后, 通过阳极作用可将 NO_3^- -N 还原生产的 NH_4^+ -N 有效地氧化为 N_2 -N. 在 100 mg/L NO_3^- -N 模拟废水中添加 1 000 mg/L Cl^- , 设置极板间距 6 mm, 电流 400 mA, 电解 2.5 h 后出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 TN 分别为 2.9、0.5、1.7 和 6.0 mg/L.

关键词:硝态氮; 亚硝酸盐氮; 氨氮; 修饰电极; 催化还原; 电化学

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1827-07

Preliminary Research on a New Method of NO_3^- -N Wastewater Treatment Based on Electrochemistry

YE Shu-fan¹, HU Xiao-min¹, ZHANG Yang², DONG Jun¹

(1. College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A new method based on electrochemistry was presented to treat NO_3^- -N wastewater by analyzing theories of Pd-Me bimetal catalytic reduction of NO_3^- -N and NH_4^+ -N break point chlorination process. Presented method mainly includes following characteristics. Firstly, NO_3^- -N can be catalytically reduced in electric field while Ti substrate cathode was modified by common metallic elements which have empty electronic track. Secondly, NO_3^- -N reduction product can be controlled mainly is NH_4^+ -N by adjusting ratio of catalytic elements and electrolysis conditions. Finally, NH_4^+ -N is oxidized to harmless product N_2 -N by HOCl which produced from Cl^- by anode oxidation process. Experiments were carried out to verified upwards theoretical assumptions. It's indicated that cathode modified by metal elements of Co and Cu can catalytic reduce NO_3^- -N in simulated wastewater effectively, as well as reduction product mainly was NH_4^+ -N while the molar ratio of Co and Cu in cathode precursor solution was 1:1. If Cl^- was added to electrolysis system, NH_4^+ -N produced from NO_3^- -N reduction could be oxidized to N_2 -N by the anode action. Under the conditions of plate distance of 6mm, electric current of 400 mA and electrolysis time of 2.5h, the concentration of NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -N, and TN of simulated wastewater which initially contain 100 mg/L NO_3^- -N and 1 000 mg/L Cl^- decreased to 2.9 mg/L, 0.5 mg/L, 1.7 mg/L and 6.0 mg/L respectively.

Key words: NO_3^- -N; NO_2^- -N; NH_4^+ -N; modified electrode; catalytic reduction; electrochemistry

由于人口剧增、工农业技术和生产力的发展、化学肥料和农家肥料的大面积广泛使用、城镇生活污水和含氮工业废水的排放、生态系统的破坏等多方面因素的综合作用, 全球范围内水源的氮污染已经到了一个相当严重的程度^[1]. 资料和研究表明, 地表水体和地下水中的氮主要是离子态氮, 其中以 NO_3^- -N 为主, 其次还有 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、少量溶解气体形式的氮和有机氮. 城镇生活污水和垃圾中含有大量氮素, 其中以 NH_4^+ -N 为主, 而 NH_4^+ -N 随污水进入自然水体后, 在硝化细菌作用下被氧化成硝酸盐^[2], NO_3^- -N 作为 N 的最高氧化态在地球水圈环境中将长久地留存和富集. NO_3^- -N 对人的身体健康有

很大的威胁^[3-5].

目前, 含 NO_3^- -N 废水的处理技术主要包括生物法^[6-13]、物理化学法^[14-16]和催化法^[17-21]. 生物法主要利用反硝化细菌在缺氧状态下, 以 NO_3^- -N 为脱氮菌呼吸链的末端电子受体, 将 NO_3^- -N 转化为 N_2 -N. 该法在生活污水和各种工业废水处理方面适用性较强, 但是工艺复杂、运行管理要求高、反应速率缓慢、反应器体积大且需要有机营养物质来维持反

收稿日期: 2009-10-20; 修订日期: 2010-01-18

作者简介: 叶舒帆 (1985 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水电化学处理技术, E-mail: neuyeshufan@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: hxmin_jj@163.com

硝化细菌的菌体浓度和正常代谢;物理化学法主要包括膜分离技术和离子交换技术,其本质是通过一定的设备手段,转移浓缩 NO_3^- -N,并未做到真正的无害化处理;催化法是由 Vorlop 等^[22]最早提出,以氢气为还原剂,在负载型金属催化剂作用下,将 NO_3^- -N还原成对环境无害的 N_2 -N. 该法具有高效、反应条件温和且无二次污染的特点,目前被国际公认为最具有发展前景的 NO_3^- -N去除技术之一. 已知的可用于催化还原 NO_3^- -N的催化剂并不是很多,其中绝大多数是贵金属负载型催化剂,包括 Pd、Pt、Ru、Ir、Rh 等,研究表明, Pd 负载型催化剂是公认的最适于 NO_3^- -N还原反应的催化剂^[23].

本研究以催化反硝化技术为基础,通过理论分析,提出一种基于电化学法的新型 NO_3^- -N处理工艺,并开展实验验证,得出初步研究成果.

1 工艺理论分析

1.1 Pd-Me 双金属催化还原 NO_3^- -N理论

Prusse 等^[24]在研究 Pd-Me 催化还原 NO_3^- -N的反应原理中提出双金属催化理论. 水体中 NO_3^- 的还原历程如图 1 所示.

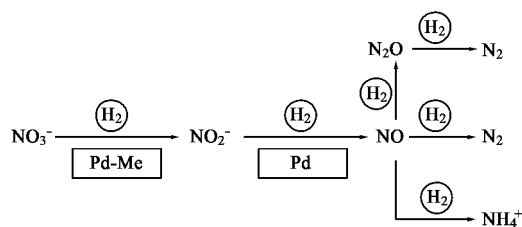


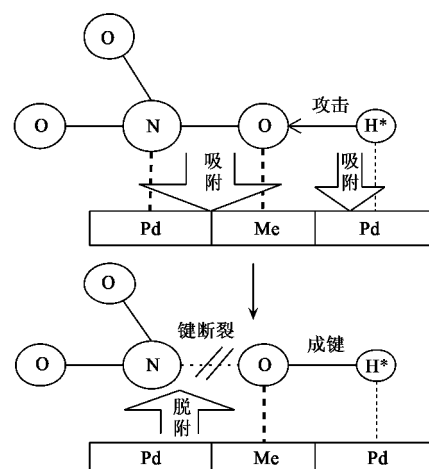
图 1 双金属催化还原 NO_3^- -N反应历程

Fig. 1 Reaction process of bimetal catalytic reduction of NO_3^- -N

就化学还原法而言, NO_3^- 的还原必定经历 NO_2^- 这一过程, Pd-Me 催化还原 NO_3^- 至 NO_2^- 的反应机制如图 2 所示.

Pd-Me 双金属催化体系中含有大量的 Pd-Me 和纯 Pd 微小金属晶粒,两者紧密相邻. Pd 对 N 具有适中的吸附能,辅助催化元素 Me(如 Cu 和 Sn)具有电子空轨,可以吸附 O. 还原剂吸附在纯 Pd 簇团上,形成吸附态的活性 H(H^*). 在催化体系中, H^* 对相邻的 O 发动攻击,破坏 N—O 键,并由于 Pd 对 N 的吸附作用, H^* 攻击 N—O 键后主要形成 O—H 键, NO_3^- 还原为 NO_2^- .

研究发现^[25], Pd 单金属对 NO_3^- -N还原为 NO_2^- -N的催化效果不明显,而 Pd 单金属对 NO_2^- -N



H^* : 活性氢,下同

图 2 Pd-Me 催化还原 NO_3^- 至 NO_2^- 反应机制示意

Fig. 2 Mechanism schematic diagram of Pd-Me catalytic reduction from NO_3^- to NO_2^-

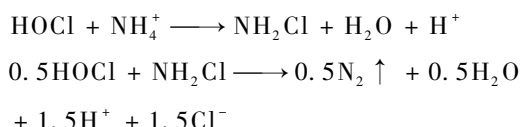
还原产生 N_2 具有较好的催化活性和选择性,又有研究认为 NO 是 NO_3^- -N催化还原产生 N_2 的重要活性中间产物^[26]. 由此推断,受 NO_3^- 空间构型的影响, N 基本被 O 所包围,不能有效地吸附到 Pd 单金属表面,从而限制了 NO_3^- 还原至 NO_2^- 的表面异相催化反应的进行. 辅助催化剂 Me 可以和 Pd 协同作用,拉伸 NO_3^- 空间结构中的 N—O,使 NO_3^- 可以在金属表面顺利还原为 NO_2^- . 之后, NO_2^- 中的 N 吸附于 Pd 表面,而吸附于临位的 H^* 对 N—O 键发动攻击,并主要形成 O—H 键,将 NO_2^- 还原为 NO. NO 为高活性中间产物,遇到另一个 NO 分子或空活性位时,就可能形成 N—N 键,产生理想的产物 N_2 ;若 NO 分子遇到 H_2 或 H,就可能形成 N—H 键,产生中间相 NH ,2 个 NH 结合,就形成产物 N_2 ;此时若中间相 NH 再次遇到 H_2 或 H,就可能形成副产物 NH_4^+ .

由于 Pd-Me 双金属催化还原 NO_3^- -N中要使用贵金属催化剂 Pd,且需要严格控制反应条件,避免 N—H 键的大量生成,在实际应用中尚未得到广泛推广.

1.2 折点氯化法去除 NH_4^+ -N理论

折点氯化法去除 NH_4^+ -N是将氯气或次氯酸钠投入污水中,将废水中的 NH_4^+ -N氧化成 N_2 -N的化学脱氮工艺. 该反应受到 pH、 NH_4^+ -N和 HOCl 浓度等因素的影响,其反应过程和最终产物不一. 美国环境署对城市污水处理厂出水加氯处理中试结果表明,水体中 95% ~ 99% 的 NH_4^+ -N被氧化成 N_2 -N,其化学

反应式可以表示为:



1.3 基于电化学法处理 NO_3^- -N废水新工艺的理论

结合 Pd-Me 双金属催化还原 NO_3^- -N的理论分析,尤其是 Pd-Me 催化还原 NO_3^- -N至 NO_2^- -N的反应历程,可以推断:若以辅助催化剂 Me 修饰阴极并建立一个电解体系来处理 NO_3^- -N,阴极表面应该存在一个催化还原反应过程.即水体中 NO_x 的O吸附于阴极表面的 Me 晶格周围,电解产生的 H^+ 进攻N—O键,由于 Me 对O的吸附作用,Me 将外层电子提供给O,O 外层的电子云密度增加, H^+ 对N—O的进攻偏向于和N成键,形成N—H,从而实现 NO_3^- -N的催化还原.和 Pd-Me 双金属催化还原 NO_3^- -N不同的是 Me 对 NO_3^- -N催化还原产物应该主要为较稳定中间产物 NO_2^- -N或最终产物 NH_4^+ -N,其反应机制如图3所示.

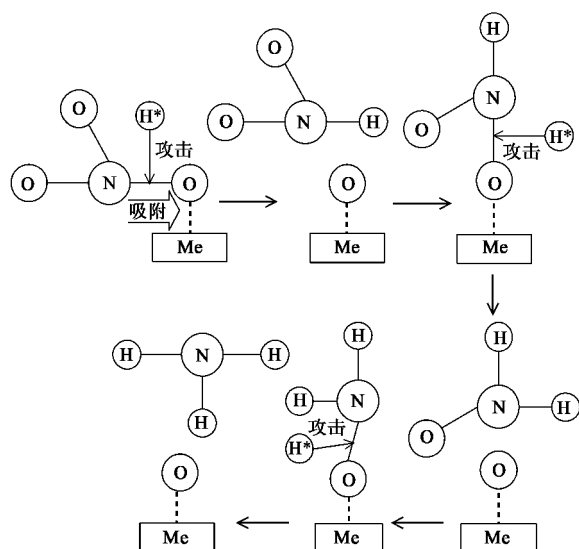


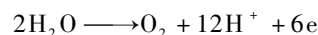
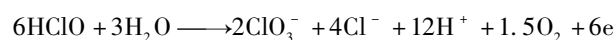
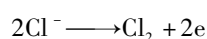
图3 Me催化还原 NO_3^- 机制示意

Fig. 3 Mechanism schematic diagram of Me catalytic reduction of NO_3^-

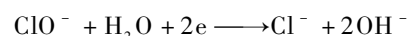
从环境污染治理的角度分析,将 NO_3^- -N还原为 NO_2^- -N或 NH_4^+ -N并无实际意义,因此考虑通过电解体系的其他复合作用,将最终产物多数转化为 N_2 -N.

当电化学体系中存在 Cl^- 时,将发生如下反应.

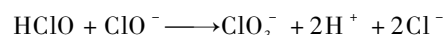
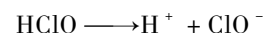
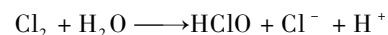
阳极表面:



阴极表面:



溶液中:



由此提出一种基于电化学法的新型 NO_3^- -N处理工艺如下:组建一套电解体系,阴极为经 Me 修饰的催化电极,阳极为稳定的析氯电极;水体中的 NO_3^- -N在电场和阴极作用下催化还原,修饰阴极具备较高的 NO_3^- -N催化还原活性和对 NH_4^+ -N的选择性;水体中的 Cl^- 通过阳极作用可以产生 HOCl,HOCl 将催化还原产物氧化为 N_2 -N释放,最终达到水体 N 素的无害化去除.新工艺去除水体中 NO_3^- -N反应历程的理论设想如图4所示.

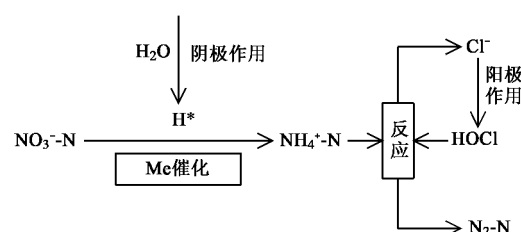


图4 新工艺去除 NO_3^- -N反应历程的理论设想

Fig. 4 Theoretical assumption of NO_3^- -N removing reaction process by new technique

2 材料与方法

2.1 实验装置

本研究实验设备主要包括电化学工作站和磁力搅拌器,实验装置如图5所示.

本研究实验体系为两电极体系.电化学工作系统中,工作电极为电解阴极,对电极为电解阳极.

2.2 电极制备

基体处理:剪取4 cm × 6 cm 的钛板,打磨光滑,依次用稀碱、稀酸和清水冲洗,在10%草酸溶液中煮沸2 h,蚀刻成均匀的麻面,放入1%草酸溶液中保存备用.

阴极制备:称取一定量的催化金属硝酸盐,溶于10 mL 乙二醇中,制得涂层前驱物溶液,用脱脂棉均

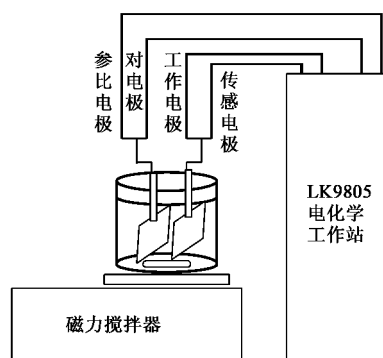


图5 实验装置示意

Fig.5 Schematic diagram of experiment setting

匀的涂刷在Ti基体上,在200℃烘箱中烘干10 min,然后在500℃马弗炉中焙烧10 min,反复操作6次,最后在500℃马弗炉中焙烧3 h,取出Ti基涂层阴极,清洗晾干备用。

阳极制备:取 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3.51 g、 SbCl_3 0.23 g溶于10 mL乙二醇中制得中间层前驱物溶液,用脱脂棉均匀的涂刷到Ti基体上,在200℃烘箱中烘干10 min,然后在500℃马弗炉中焙烧10 min,反复操作6次,最后在500℃马弗炉中焙烧1 h;取 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3.51 g、 SbCl_3 0.23 g、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.04 g溶于10 mL乙二醇中制得活性层前驱物溶液,用脱脂棉均匀的涂刷到负载有中间涂层的Ti基上,在200℃烘箱中烘干10 min,然后在500℃马弗炉中焙烧10 min,反复操作6次,最后在500℃马弗炉中焙烧3 h;取出Ti基涂层阳极,清洗晾干备用。

2.3 监测分析方法

NH_4^+ -N: 纳氏试剂分光光度法(GB 7479-8);
 NO_3^- -N: 紫外分光光度法(HJ/T 346-2007);
 NO_2^- -N: *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法(GB 7493-87);
 TN: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB 11894-89)。

3 结果与讨论

3.1 涂层阴极的催化活性

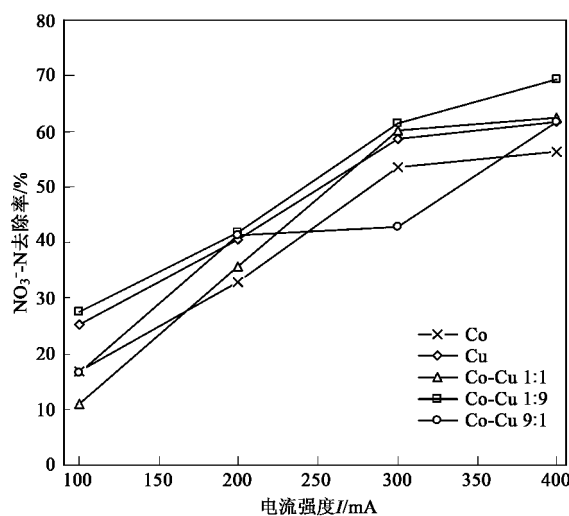
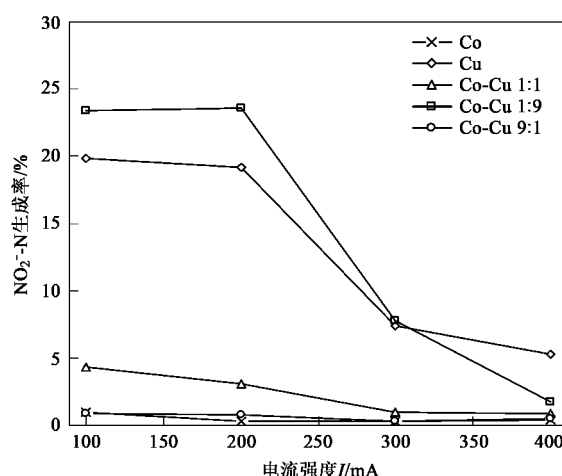
取 NaNO_3 溶于去离子水,制备模拟废水, NO_3^- -N浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按表1所示配制Ti基涂层阴极前驱物溶液制备5种催化阴极。

取水样200 mL,设定极板间距为6 mm,分别在100、200、300和400 mA的电流下进行实验,经1 h处理后,出水的 NO_3^- -N去除率、 NO_2^- -N生成率和 NH_4^+ -N生成率如图6~8所示。 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的

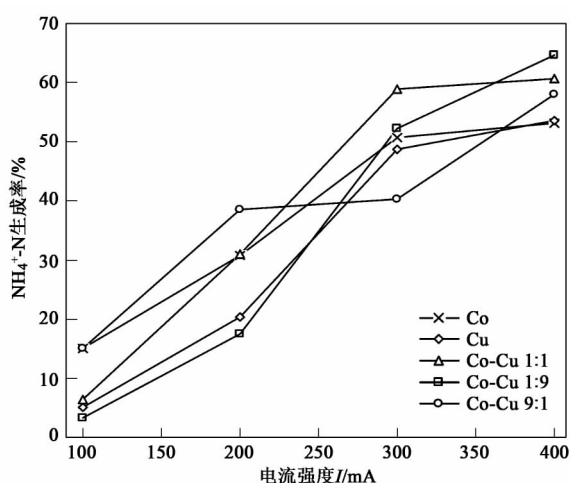
生成率按 $s = c_1/c_0 \times 100\%$ 计,式中, c_1 为处理完毕后 NO_2^- -N或 NH_4^+ -N的浓度, c_0 为模拟废水 NO_3^- -N的浓度。

表1 阴极催化涂层前驱物溶液配比/g

金属盐	编号				
	1	2	3	4	5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.42	0	1.21	2.17	0.24
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0	2.91	1.46	0.29	2.62

图6 不同阴极催化涂层条件下的 NO_3^- -N去除率Fig.6 NO_3^- -N removal rate of varied cathode coats图7 不同阴极催化涂层条件下的 NO_2^- -N生成率Fig.7 NO_2^- -N production rate of varied cathode coats

为表征Ti基涂层阴极对水体中 NO_3^- -N的催化还原作用,做1组对比实验,以未加修饰的Ti为阴极,进行相同条件下的对比实验,结果表明,无论在何种电流强度下,水体中的 NO_3^- -N浓度没有减少,同

图8 不同阴极催化涂层条件下的 NH_4^+ -N生成率Fig. 8 NH_4^+ -N production rate of varied cathode coats

时未有 NO_2^- -N或 NH_4^+ -N生成.

由以上实验结果可见,在电场的作用下,通过金属涂层的催化作用,可有效实现 NO_3^- -N的还原.实验备选的5种催化涂层阴极对 NO_3^- -N的还原活性均随着电流强度的增加而增加,而对 NO_2^- -N的生成率随着电流强度的增加而减少,对 NH_4^+ -N的生成率随着电流强度的增加而增加.相同条件下Cu对 NO_3^- -N的催化还原活性要高于Co,但更多趋向于生成 NO_2^- -N;而Co对 NO_3^- -N的催化还原活性虽然略低于Cu,但其反应产物主要为 NH_4^+ -N,尤其是在低电流强度的情况下.Co和Cu的复合催化具有一定的协同作用,能保持较高的 NO_3^- -N催化还原活性,降低 NO_2^- -N生成率,提高 NH_4^+ -N生成率.比较分析Cu和Co的3种复合比例发现:Cu元素含量高有利于增加 NO_3^- -N的催化还原活性,而Co元素含量高,有利于降低 NO_2^- -N生成率,提高 NH_4^+ -N生成率.电流强度较低时,阴极对 NO_3^- -N催化还原的影响要高于电流强度较高时.

相对而言,由 $N_{\text{Cu:Co}} = 1:1$ 涂层前驱物溶液制得的催化阴极在电解还原 NO_3^- -N过程中,既具有较高的 NO_3^- -N催化还原活性,又可以较好地控制反应向主要产物为 NH_4^+ -N的方向进行.

3.2 新工艺实验验证

3.2.1 电流强度对处理效果的影响

取 NaNO_3 和 NaCl 溶于去离子水配制模拟废水, NO_3^- -N浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 浓度 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.将由 $N_{\text{Cu:Co}} = 1:1$ 涂层前驱物溶液制得的催化阴极和涂层阳极组成电解电极对.取水样 200 mL ,设置极

板间距为 6 mm ,分别在不同的电流强度下进行电解反应,反应时间为 1 h .考察模拟废水中的 NO_3^- -N去除率、 NO_2^- -N生成率、 NH_4^+ -N生成率以及TN去除率.实验结果如图9所示.

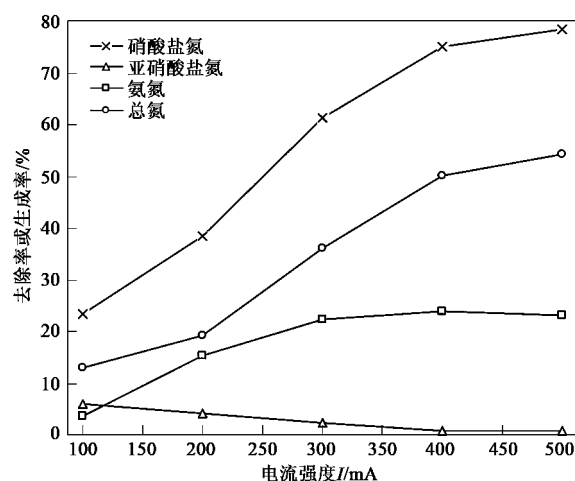


图9 不同电流强度条件下模拟废水的处理效果

Fig. 9 Simulated wastewater treating effect of varied electrical current

由图9可知,含 NO_3^- -N和 Cl^- 的模拟废水在电极催化涂层和电场的协同作用下,可以实现 NO_3^- -N的催化还原,并对废水TN有一定的去除效果.实验过程中,用湿润的pH试纸测试电解释放气体的基本属性,pH试纸基本不变色,表明电解过程中无氨气释放.

实验3.1节中 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N两者生成量总和接近 NO_3^- -N的去除量,而实验3.2.1中出水TN接近出水 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的总和.故而认为:在电场的作用下,模拟废水中的 NO_3^- -N首先在催化阴极的作用下还原为 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N(以 NH_4^+ -N为主); Cl^- 在阳极作用下生成 Cl_2 , Cl_2 水解产生 HOCl ; HOCl 将大部分 NH_4^+ -N氧化为 N_2 -N,而其他形态氮素(如氯胺、二氯胺)含量较低.

分析比较不同电流强度对本工艺处理效果的影响发现,随着电流强度的增加, NO_3^- -N去除效率增加, NO_2^- -N的生成率降低.若不存在阳极氧化作用,可以推断 NH_4^+ -N会随着电流强度的增加而增加.由于电流强度的增加,致使水体中 HOCl 生成率的增加,促进了 NH_4^+ -N氧化至 N_2 -N的反应速度,导致表观上电流强度对 NH_4^+ -N生成率呈先增后减的趋势.而TN的去除原因主要在于 HOCl 氧化 NH_4^+ -N生成 N_2 -N,其去除效率随着电流强度的增加而增加.电流强度的增加既有利于 NO_3^- -N还原生成 NH_4^+ -N,又

有利与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化生成 $\text{N}_2\text{-N}$,可见从 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 至 $\text{N}_2\text{-N}$ 的总反应来看,电流强度的增加有利于提高对模拟废水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效率.

3.2.2 反应时间对处理效果的影响

取 $\text{NaNO}_3\text{-NaCl}$ 模拟水样 200 mL,设置极板间距为 6 mm,在 400 mA 的电流强度下分别电解 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 h.考察模拟废水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 生成率、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生成率以及 TN 去除率.实验结果如图 10 所示.

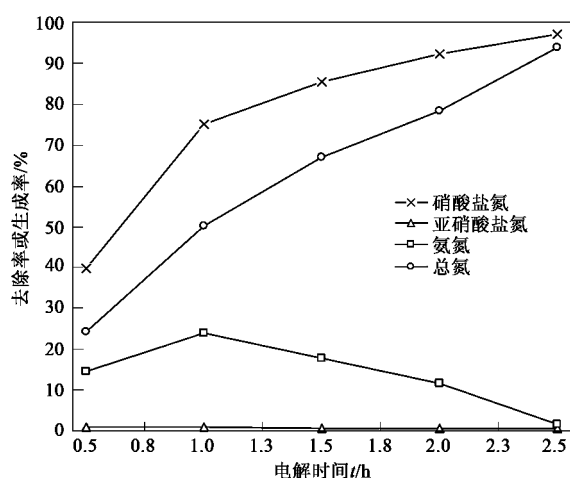


图 10 400 mA 电流电解模拟废水的处理效果

Fig. 10 Simulated wastewater treating effect under electrical current of 400 mA

由图 10 可知,随着电解时间的增加, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 去除效率增加, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的生成率维持在较低的水平并有所下降, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的表观生成率先增后减.分析 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表观生成率随时间变化的原因可能在于:反应初期水体 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度高,在电场作用下,催化还原生成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的速度快,而 Cl^- 在阳极的作用下生成 Cl_2 ,再生成 HOCl 的速度不如 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的生成速度快,导致了模拟废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的累积;反应后期,水体 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度低,催化还原生成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的速度变慢,而 HOCl 的产生速度较快,故而随着反应时间增加,模拟废水中累积的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被氧化, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低,TN 去除率提高.

由实验数据可见,经 2.5 h 的电解后,模拟水样的“三氮”含量均下降到了一个较低的水平.可见,利用本研究提出的新型工艺可以较为彻底的无害化处理水体中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 污染物.

4 结论

(1) 由 Pd-Me 双金属催化还原 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的机制分

析导出具有电子空轨的简单过渡金属元素可以作为催化介质,在还原剂的作用下将水体中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 催化还原.

(2) 利用 Co、Cu 金属修饰 Ti 基制得催化阴极,在电场的作用下,可以有效地催化还原水体中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,还原产物主要为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$;通过调节 Co 和 Cu 的配比以及电解电流强度的大小,可以控制 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 催化还原的主要产物为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

(3) 电解体系中引入的 Cl^- 在阳极的作用下,可以有效地将水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为无害产物 $\text{N}_2\text{-N}$.

(4) 实验表明,在催化电极、电场和 Cl^- 的协同作用下,模拟废水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 可以得到较大程度的去除,各项氮素指标能降至国家排放标准以下.

参考文献:

- [1] 高建峰. 水中硝酸盐氮复合催化还原无害化的原理和技术研究[D]. 天津:南开大学, 2004.
- [2] 罗泽娇, 靳孟贵. 地下水三氮污染的研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2002, (4):65-69.
- [3] Glass C, Silverstein J. Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater [J]. Water Res, 1999, 33(1):223-229.
- [4] Gálvez J M, Gómez M A, Hontoria E, et al. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor [J]. J Hazard Mater, 2003, 101(2):219-229.
- [5] Shrimali M, Singh K P. New method of nitrate removal from water [J]. Environ Pollut, 2001, 112(3):351-359.
- [6] 姜巍, 曲久辉, 雷鹏举, 等. 固定床自养反硝化去除地下水中的硝酸盐氮[J]. 中国环境科学, 2001, 21(2):133-136.
- [7] Habermeyer P, Sánchez A. Optimization of the intermittent aeration in a full-scale wastewater treatment plant biological reactor for nitrogen removal [J]. Water Environ Res, 2005, 77(3):229-233.
- [8] Xu Z Y, Zeng G M, Yang Z H, et al. Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophic denitrification [J]. Bioresour Technol, 2010, 101(1):79-86.
- [9] Pagacova P, Galbova K, Drtil M, et al. Denitrification in USB reactor with granulated biomass [J]. Bioresour Technol, 2010, 101(1):150-156.
- [10] Vocks M, Adam C, Lesjean B, et al. Enhanced post-denitrification without addition of an external carbon source in membrane bioreactors [J]. Water Res, 2005, 39(14):3360-3368.
- [11] 彭永臻, 马斌. 低 C/N 比条件下高效生物脱氮策略分析[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):225-230.
- [12] 孙洪伟, 王淑茵, 王希明, 等. 高氨氮垃圾渗滤液 SBR 法短程深度生物脱氮[J]. 化工学报, 2009, 60(7):1807-1811.
- [13] Ma L M, Sun X J, Liang X C, et al. Biological nitrogen removal by nitrification-denitrification in constructed rapid infiltration land system to treat municipal wastewater [J]. J Food Agr Environ,

- 2009, **7**(3/4):795-798.
- [14] Elhannouni F, Belhadj M, Taky M, *et al.* Denitrification of ground water by electrodialysis using a new anion exchange membrane [J]. J Water Serv Res Technol-Aqua, 2000, **49**(4): 211-218.
- [15] Dorsheimer W T, Drewry C B, Fritsch D P, *et al.* Removing nitrate from groundwater [J]. Water Eng Manage, 1997, **144**(12):20-24.
- [16] Matos C T, Sequeira A M, Velizarov S, *et al.* Nitrate removal in a closed marine system through the ion exchange membrane [J]. J Hazard Mater, 2009, **166**(1):428-434.
- [17] Prasanna D B, Sanjeev C. Electrochemical denitrification of simulated ground water [J]. Water Res, 2005, **39**(17):4065-4072.
- [18] Maia M P, Rodrigues M A, Passos F B. Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium-copper catalysts [J]. Catal Today, 2007, **123**(1/4):171-176.
- [19] Wang Y, Qu J H, Liu H J. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, **272**(1/2): 31-37.
- [20] Yi W, Sakamoto Y, Kamiya Y. Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over copper-palladium supported on active carbon [J]. Appl Catal A, 2009, **361**(1/2):123-129.
- [21] 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.
- [22] Vorlop K D, Tacke T. Erste schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat-und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser [J]. Chem Ing Tech, 1989, **61**(10):836-845.
- [23] Hoerold S, Vorlop K D, Tacke T, *et al.* Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water [J]. Catal Today, 1993, **17**(1/2):21-30.
- [24] Prusse U, Hahnlein M, Daum J, *et al.* Improving the catalytic nitrate reduction [J]. Catal Today, 2000, **55**(1/2): 79-90.
- [25] Hoerold S, Tacke T, Vorlop K D. Catalytic removal of nitrate and nitrite from drinking water-I screening for hydrogenation catalyst and influence of reaction conditions on activity and selectivity [J]. Environ Tech, 1993, **14**(10):931-945.
- [26] Wana J, Turunen I, Salmi T, *et al.* Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor [J]. Chem Eng Sci, 1994, **49**(28B):5763-5773.