

化学反硝化去除硝酸盐的试验研究

张燕¹, 陈英旭¹, 陈光浩² (1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029; 2. 香港科技大学土木系, 香港)

摘要:在间歇式完全混合反应器中,以 Pd+Cu/ γ - Al_2O_3 为催化剂,对催化还原硝酸盐进行了实验研究.结果表明:在负载型金属催化剂作用下,硝酸盐能有效地被还原生成 N_2 ,总氮的去除率达 80% 以上.催化剂的活性和对氮气的选择性受催化剂量、pH 值、 H_2 的流量和压力、初始硝酸盐浓度等反应条件的影响,适当增加催化剂量和提高 H_2 的流量和压力都有利于提高催化剂的活性;而对于选择性,前者提高,后者则会导致降低,即控制反应扩散性能有利于提高催化选择性.在试验的浓度范围内,其催化还原硝酸盐的反应为一级反应.

关键词:硝酸盐;亚硝酸盐;氨氮;地下水;催化还原;化学反硝化

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-04-0109

Chemical Denitrification of Nitrate from Groundwater

Zhang Yan¹, Chen Yingxu¹, Chen Guanghao² (1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Civil Engineering, Hongkong University of Science & Technology, Hongkong, China)

Abstract: Batch experiments for catalytic reduction of nitrate from groundwater with Pd and/ Cu catalysts were conducted. It was found that Pd+Cu combined catalysts at a ratio of 4 can maximize the nitrate reduction into nitrogen; above 80% total nitrogen removal efficiency was realized in this study. It was also found that the catalytic activity was affected by the amounts of catalysts, hydrogen flow rate and pressure, the initial concentration of nitrate. With an increasing in the amount of the catalysts, both nitrite and ammonia intermediates can be kept at a low level. A high flow rate and pressure of hydrogen was in favor of the catalytic reduction of nitrate, but not benefit for the selectivity. The catalytic reduction followed a first order kinetics in term of the initial nitrate concentration.

Key words: nitrate; ammonia; groundwater; catalytic reduction; chemical denitrification

地下水一直是重要的饮用水水源之一,在地表水水源受到普遍污染的今天,对地下水的依赖程度将继续增加.然而由于大量氮素化肥的施用,以及动物粪便、生活污水和含氮工业废水的不合理处置,世界各国的地下水中硝酸盐浓度在不同程度上均呈现出上升趋势^[1~3].硝酸盐本身对人体并没有危害,但在人体内经硝酸盐还原菌作用生成的亚硝酸盐会导致高铁血红蛋白症^[4],以及在各种含氮有机化合物的作用下会形成“三致”物质亚硝基胺和亚硝基酰胺^[5].所以 WHO 和 USEPA 都规定饮用水中 NO_3^- -N 不超过 10 mg/L^[6],而我国为 20 mg/L.

目前水中硝酸盐的去除技术主要有物理化学处理方法^[7](电渗析、反渗透、离子交换法等)和生物处理方法^[8,9]等.然而由于物化方法不具有选择性,只是发生了污染物的转移或浓缩,存

在二次污染,且所需费用过高,效率较低;而生物处理方法虽然具有高效低耗等特点,但其抗冲击负荷能力差,且会导致出水中残留细菌和有机物,须有后续处理工艺才能保证饮用水水质的安全.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,但这绝大多数是集中在难降解高分子化合物上,而对于硝酸盐的催化还原的研究在国内很少有报道.因此本文以水中硝酸盐为研究对象,利用负载型催化剂对催化还原硝酸盐进行了试验研究,探讨了催化活性和选择性的影响因素,旨在探索出一条可以获得高效去除硝酸盐的途径.

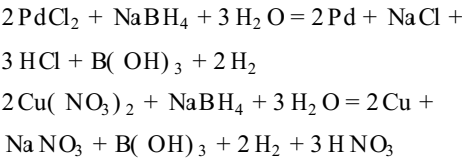
1 实验材料与方法

作者简介:张燕(1971~),女,浙江东阳人,浙江大学讲师,在职博士,主要从事于水污染控制方面的研究.

收稿日期:2002-06-27;修订日期:2002-09-02

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备采用浸渍方法,即分别以 PdCl_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为 Pd 、 Cu 催化剂的前体物,以氧化铝为载体,在载体表面担载一定量的催化剂,主要步骤是:将预处理过的载体浸渍于适量的金属前体物溶液中,进行周期性搅拌,室温下干燥后,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干一整夜;然后在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧 2 h ;冷却至室温后在过量的 NaBH_4 溶液中还原,还原反应化学式如下所示,经 XPS 测试表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面负载的元素确实是原子态的 Pd 、 Cu 金属催化剂;最后用蒸馏水彻底清洗,干燥后备用.



1.2 实验装置和步骤

硝酸盐的还原实验在体积为 1.5 L 的封闭的不锈钢容器中进行(图 1).向反应器内加入 900 mL 的蒸馏水和 2 g 催化剂,用磁力搅拌器在 300 r/min 下连续搅拌,容器中连续通 H_2 0.5 h 后,再加入 1000 mg/L 的 NaNO_3 溶液 100 mL ,使得溶液总体积为 1000 mL ,初始 NaNO_3 浓度为 100 mg/L .反应温度是 $25\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 的压力和流量由氢气发生器及其出口处的稳压器和控制阀进行调节控制.反应器内压力为大气压,反应过程中用 HCl 来调节 pH 使其保持一固定的预期 pH 值.定期取出有代表性的水样,分析测定 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 的浓度. pHS-3C 型酸度计测定 pH 值; Dionex-120 离子色谱仪测定 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 的浓度用 722 型分光光度计在 $\lambda=420\text{ nm}$ 处测定.

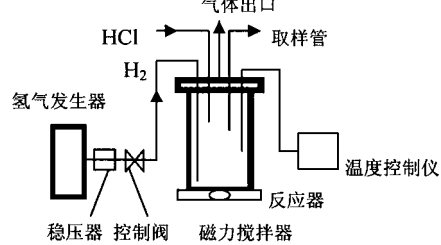


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Experimental setup

2 结果与讨论

试验结果发现:随着反应的进行, NO_3^- 浓度降低的同时也产生了副产物 $\text{NH}_3\text{-N}$.为了评价催化剂的催化特性,本文分别以每 g 催化剂每 min NO_3^- 的去除量和反应最终 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的生成量来表示,即催化活性和选择性. $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度越高,说明该催化剂对 N_2 的选择性越差.

2.1 催化剂的影响

图 2 是以 Pd 为催化剂时的实验结果.可以很明显地看到,在单金属 Pd 催化剂作用下,反应速度较慢, 240 min 后,仍有 40% 的硝酸盐没有被还原.同时,副产物氨氮的浓度随着反应进行而增加,大约只有 46.5% 的硝酸盐被还原为氮气.另一方面,以双金属 Pd-Cu 为催化剂时,硝酸盐很快被去除,其去除速率比单金属 Pd 催化剂快 20 倍,而总氮的去除率也达到 80% 以上(图 3).但是,从图 2、图 3 也可以看到:在整个硝酸盐还原过程中,以单金属 Pd 为催化剂时检测不到 NO_2^- ,而在以双金属 Pd-Cu 为催化剂的试验过程中,初期可以发现少量的 NO_2^- 存在.这表明对于 NO_3^- ,双金属催化剂是必需的,单金属 Pd 不能有效地去除 NO_3^- ,而对 NO_2^- 具有良好的催化活性,另一方面也证实了硝酸盐的还原反应是分步进行的.

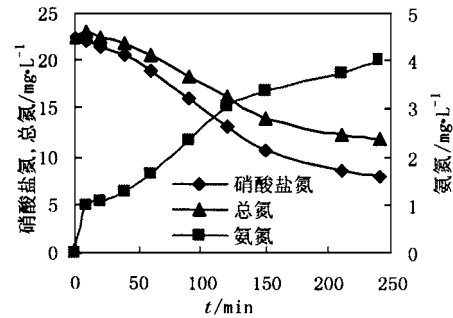


图 2 催化还原 NO_3^- 的时间曲线 ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
Fig.2 Temporal profiles of nitrate consumption and ammonium ion yield for $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.2 催化剂量的影响

图 4 给出了不同催化剂量对硝酸盐氮的去除活性,最终生成的氨氮浓度,试验过程中出现的亚硝酸盐最大浓度,以及总氮的去除效率的

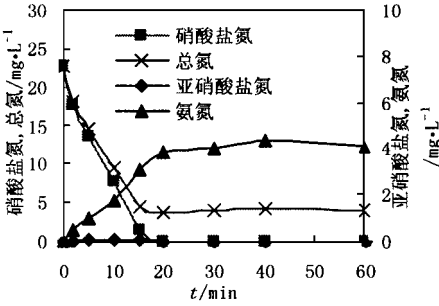


图 3 催化还原 NO₃⁻ 的时间曲线 (Pd-Cu/γ-Al₂O₃)

Fig. 3 Temporal profiles of nitrate consumption and ammonium ion yield for Pd-Cu/γ-Al₂O₃

影响结果.图 4 表明,随着催化剂量的增加,硝酸盐初始活性变化不大,但中间产物亚硝酸盐的最大生成量明显减少,1 h 时氨氮的浓度也降低,从而促使总氮的去除效率增加.催化剂量增加导致亚硝酸盐的形成受到抑制的原因可以解释如下:因为硝酸盐还原需要双金属催化剂,而亚硝酸盐还原则只需要单金属催化剂,催化剂量越多,单金属 Pd 活性位的绝对数量应越多,所以生成的亚硝酸盐在单金属催化剂 Pd 的作用下迅速被还原,抑制了亚硝酸盐的形成,从而不会产生大量的亚硝酸盐的积累.

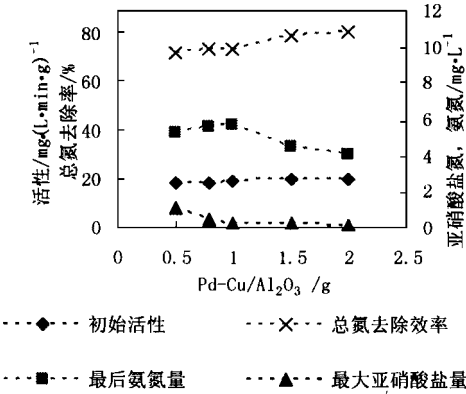
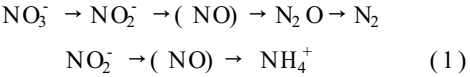


图 4 催化剂量对催化还原 NO₃⁻ 反应的影响曲线

Fig. 4 Effect of various amount of Pd-Cu/Al₂O₃ on nitrate reduction

另一方面催化剂的增加,使得最终副产物氨氮的量减少,提高了对氮气的选择性.硝酸盐的催化还原成氮气是通过多步反应完成的(见式 1),它表明,在硝酸盐催化还原反应中将产

生中间产物 NO_x 分子.当催化剂表面的中间产物 NO_x 分子遇到另一 NO_x 分子时,两者反应结合并形成 N—N 键,产生 N₂;而若 NO_x 分子遇到催化剂表面吸附的 H₂ 时,则两者结合可能形成 N—H 键吸附相,此时若再次遇到 H₂ 时就可能形成 NH₄⁺.即催化剂表面覆盖大量的 NO_x 分子或低表面吸附的 H₂ 浓度应有利于还原反应对 N₂ 的选择性.在其他反应条件相同的前提下,催化剂量越多,单位催化剂表面的 H₂ 浓度相对较低,再加上 NO₂⁻ 在 Pd 催化剂作用下对 N₂ 的选择性较高,所以表现为催化剂量的增加,有利于提高硝酸盐催化还原反应中对 N₂ 的选择性.硝酸盐催化还原反应机理为:



2.3 初试浓度的影响

不同初始硝酸盐浓度下试验结果表明(图 5),在试验的浓度范围内,中间产物 NO₂⁻ 在反应结束时都未能检测到,但随着初始浓度的增加,其催化活性也增加,其初始速率和初始浓度之间呈很好的线性相关性, R² 数值达 0.998.进一步分析表明:硝酸盐浓度的对数值和时间之间的线性相关性良好,可见硝酸盐的催化还原反应,在试验浓度下属于一级反应.

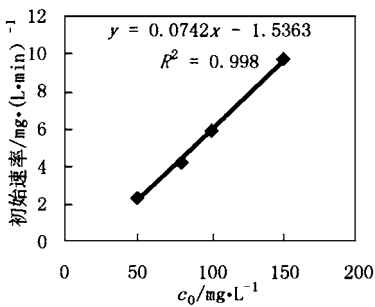


图 5 初始浓度对反应速率的影响

Fig. 5 The curve of initial rate vs. initial concentration

2.4 H₂ 的影响

同样地,在本次试验中考察了 H₂ 流量、压力对催化活性和选择性的影响, H₂ 流量范围为 100 ~ 300 mL/min, H₂ 局部压力为 0.1 ~ 0.2 MPa.图 6、图 7 表明: H₂ 流量的加大和压力

增加都有利于提高催化活性,但也会导致副产物 $\text{NH}_3\text{-N}$ 少量增加.这是由于 H_2 作为反应还原剂,流量和压力的增加,提供了更多的电子供体,有利于反应加速,活性增加;同时由于硝酸盐还原反应是分步进行的,中间产生的原子氧吸附于催化剂表面,占据了反应进行的活性位,导致反应速率降低.而氢气量的增加,有利于氧原子从催化剂表面脱离,使催化剂活性位更新速度加快,从而保持较高的催化活性.同时,过多 H_2 存在,会促进 NO_3^- 的还原中间产物和 H_2 的结合,从而形成 $\text{NH}_3\text{-N}$,使选择性降低.

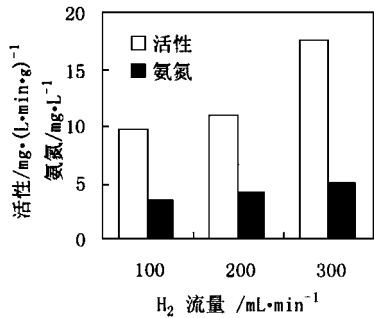


图 6 H_2 流量对 NO_3^- 去除活性和选择性的影响
Fig.6 Effect of the flux of H_2 on nitrate removal activity and ammonia yield for $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

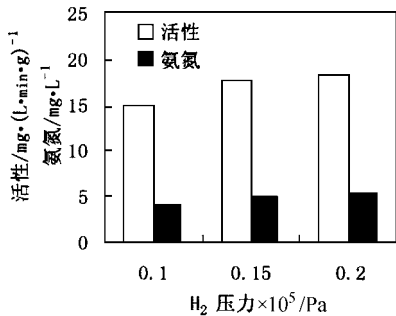


图 7 H_2 压力对 NO_3^- 去除活性和选择性的影响
Fig.7 Effect of the pressure of H_2 on nitrate removal activity and ammonia yield for $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结 论

(1) 双金属催化剂 $\text{Pd}(5\%)\text{-Cu}(1.25\%) /$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能有效地去除地下水中的硝酸盐,其氮的去除效率可达 80 % 以上.

(2) 在试验浓度下,硝酸盐的催化还原反应属于一级反应.

(3) 反应催化活性和选择性受反应条件的影响.适当地增加催化剂量,减小 H_2 流量和压力,在催化还原活性变化不大的前提下,可以有效地提高对氮气的催化选择性.在实际中可通过限制 H_2 流量等,控制反应条件,尽量减少副产物的产生,提高催化剂对氮气的选择性.

(4) 由于其反应速度快,操作管理方便,对于小规模城镇和农村用水,催化还原去除地下水中硝酸盐将是一有发展前景的技术.

参考文献:

- 1 Card Schubert, Marty S Kanarek. Public Response to Elevated Nitrate in Drinking Water Wells in Wisconsin. Archives of Environmental Health, 1999, 54(4): 242 ~ 247.
- 2 Belgiorno V, Napoll R M. Groundwater quality monitoring. Water Science Technology, 2000, 42(1-2): 37 ~ 41.
- 3 高旺盛,黄进勇.黄淮海平原典型集约农区地下水硝酸盐污染初探.生态农业研究, 1999, 7(4): 41 ~ 43.
- 4 Spalding R F, Exner M E. Occurrence of nitrate in groundwater — a review. J. Environment quality, 1993, 22: 392 ~ 402.
- 5 Ward M H, Mark S D, Cantor K P. Drinking water nitrate and the risk of non-Hodgkin's lymphoma. Epidemiology, 1996, 7: 465 ~ 471.
- 6 U.S. Environmental Protection Agency (1995). Drinking water regulations and health advisories. Office of Water, Washington, DC.
- 7 Wesley T Dorshelmer, Charles B Drewry, David P Fritsch, Dain E Williants. Removing nitrate from groundwater. Water/ Engineering & Management, 1997, 12: 20 ~ 24.
- 8 Oel M Flere, Tian C Zhang. Nitrate Removal with Sulfur Limestone Autotrophic Denitrification Processes. J. of Environmental Engineering, 1999, 125(8): 721 ~ 729.
- 9 Kurt M, Dunn I J, Bourne J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor. Biotechnology and Bioengineering, 1987, 29: 493 ~ 501.