

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.015

电化学/催化加氢工艺去除硝酸盐的动力学及机理

张志强, 徐勇鹏, 时文歆, 张瑞君, 鲍 现, 崔福义

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨)

摘 要:为解决地下水硝酸盐(NO_3^- -N)污染问题,采用电化学/催化加氢耦合工艺对其进行去除,重点考察该工艺对 NO_3^- -N的降解动力学及反应机理.结果表明,电化学/催化加氢耦合工艺在厌氧条件下能够在短时间内将 NO_3^- -N完全去除,去除速率(以N计)可达 $72.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,反应符合二级反应动力学规律,常数 $k=0.005\text{ 5 cm}^2\cdot\text{mA}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.水中 NO_3^- -N一部分由电化学反应降解去除,另一部分由催化加氢还原去除,两种反应通过电解水产 H_2 反应耦联成为一个整体,宏观上符合电化学反应机理.

关键词:硝酸盐;电化学反应;催化还原;动力学

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)02-0088-05

Reductive removal of nitrate by electrochemistry/catalytic hydrogenation coupling process: kinetics and mechanism

ZHANG Zhiqiang, XU Yongpeng, SHI Wenxin, ZHANG Ruijun, BAO Xian, CUI Fuyi

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China)

Abstract: The kinetics and mechanism in the electrochemistry/catalytic hydrogenation (E/C) coupling process, which was employed to remove nitrate (NO_3^- -N) from groundwater, was investigated in this paper. The results demonstrated that the NO_3^- -N could be rapidly removed by E/C under anoxic conditions, and the degradation efficiency of NO_3^- -N followed the increasing current density (I_D) with observed second order reaction rate and the constant(k) value of $0.005\text{ 5 cm}^2\cdot\text{mA}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. The NO_3^- -N reductive by E/C with two kinds of reactions, electrochemistry denitrification and catalytic reduction, both of which aggregated by the reaction of brine electrolysis.

Keywords: nitrate; electrochemistry denitrification; catalytic hydrogenation; kinetic

农业生产过程中含氮化肥的过量使用、工业废水排放及污染物自然净化过程导致地下水中硝酸盐氮(NO_3^- -N)不断积累,并与金属形成稳定的配合物^[1].目前,中国很多城市及农村地下水中 NO_3^- -N的质量浓度严重超过我国饮用水卫生标准(10 mg/L)^[2-4].当 NO_3^- -N随饮用水进入人体后,能够在人体酶的作用下转化成亚硝酸盐(NO_2^- -N),导致“蓝婴综合症”等疾病的发生^[5],危害居民健康.

目前,去除水中 NO_3^- -N的技术主要包括物理化学处理^[6](电渗析及反渗透)、化学法(离子交

换^[7]、电化学反应^[8]及催化加氢还原^[9]、生物反硝化^[10]等.其中物理法、生物法及电化学方法存在运行成本高、反应周期长或反应副产物氨氮(NH_4^+ -N)质量浓度高等缺点,不适用于饮用水处理工程;离子交换法仅仅是污染物的浓缩转移,易造成二次污染;化学催化工艺被称为“最具前景的脱氮工艺”,但也存在还原剂(H_2)利用率低等缺点,能源浪费严重.本文通过对比电化学反应和催化加氢还原工艺的特点,提出将催化剂加入电化学反应器中,构成电化学/催化加氢还原耦合工艺,从而有效避免电化学反应选择性差及化学催化工艺能源浪费等缺点,并采用该工艺降解去除水中 NO_3^- -N,重点考察 NO_3^- -N去除反应动力学及机理.

1 实 验

1.1 试剂和材料

实验试剂:氯化钯(PdCl_2 , $\geq 99\%$, Sigma-

收稿日期: 2015-04-12.
基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)资助(2013DX12).
作者简介: 张志强(1988—),男,博士研究生;
时文歆(1970—),男,教授,博士生导师.
崔福义(1958—),男,教授,博士生导师.
通信作者: 时文歆,swx@hit.edu.cn.

Aldrich), 硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, 科密欧, 天津), 硼氢化钠(NaBH_4 , $\geq 99\%$, 科密欧, 天津), 纳氏试剂及显色剂采用标准方法在实验室配制^[11]. 实验室常用药剂氯化铵(NH_4Cl)、亚硝酸钠(NaNO_2)、硝酸钠(NaNO_3)、盐酸(HCl)、酒石酸钾钠及氨基磺酸均为分析纯(科密欧, 天津).

实验材料: γ 纳米氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 nm, BET 125 m^2/g , 阿拉丁, 中国上海), 全氟磺酸型质子交换膜((2 ± 0.2) meq/g (干), $2 \sim 3 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$, $< 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$, 绿合环保, 上海), 石墨电极(巨星机电, 天津), $0.45 \ \mu\text{m}$ 滤膜为市售.

水样配制: 实验使用水样($\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 50 \text{ mg/L}$)均采用超纯水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 新瑞分析仪器有限公司 RUPT-I 10L 型超纯水机, 滕州)配制, 使用前用高纯 N_2 (99.99% , $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)吹脱 1 h 以去除其中的溶解氧.

1.2 催化剂制备

$\text{Pd}(5.0\%, \text{质量分数}) - \text{Cu}(1.5\%, \text{质量分数})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})$ 催化剂采用浸渍法制备^[12], 并对其表面形貌、粒径、晶型、实际负载率、催化活性及 N_2 选择性进行表征, 结果见图 1 及表 1 所示.

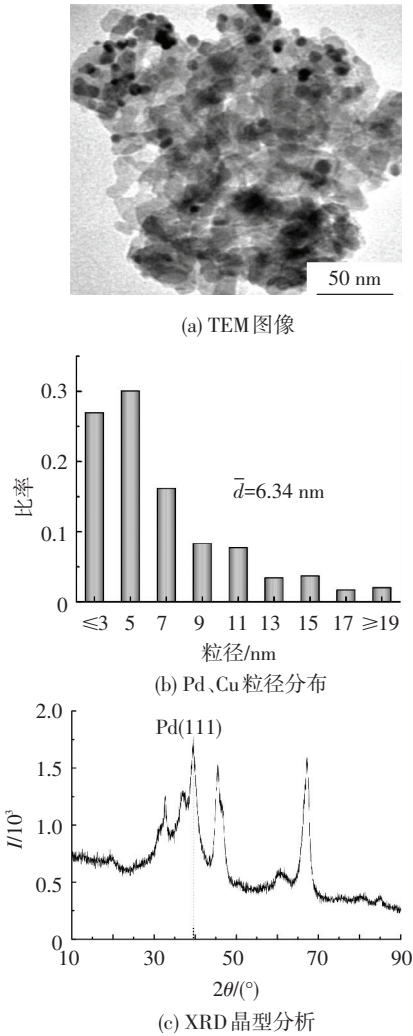


图 1 Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表征

表 1 Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表征

$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$w/\%$		催化活性/ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	N_2 选择 性/ $\%$
	Pd	Cu		
125.34	5.01	1.47	1.82	89.9

1.3 实验装置

图 2 为电化学/催化加氢耦合工艺反应装置. 反应器材质为有机玻璃, 整体进行密封, 上部留有排气孔. 装置包括两个极室, 容积均为 $L \times B \times H = 12 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$, 工作容积为 $2\,000 \text{ cm}^3$. 电化学/催化反应过程中, 阴极室中填充 $\text{Pd} - \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 填充率为 1 g/L . 阴阳两极室均装有尺寸 $15 \text{ cm} \times 12 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 的石墨板作为电极, 并与直流电源(淮安亚光电子有限公司 1791-3S)相连, 极板间距为 2.0 cm . 极室间采用质子交换膜进行分离, 并实现质子传递, 保证电流连通, 同时在一定程度上缓冲极室内反应液的 pH 变化. 阴极室内设置 pH 探测设备并与 HCl 加入装置相连, 反应过程中 pH 探测器能够实时监测反应液 pH, 并发出信号至 HCl 加入装置, 通过向极室内加入 HCl 溶液控制反应液 pH 在实验要求范围内. 两极室外侧分别连接循环泵(0.5 L/min)进行水力循环, 保证反应体系处于完全混合状态, 提高传质过程.

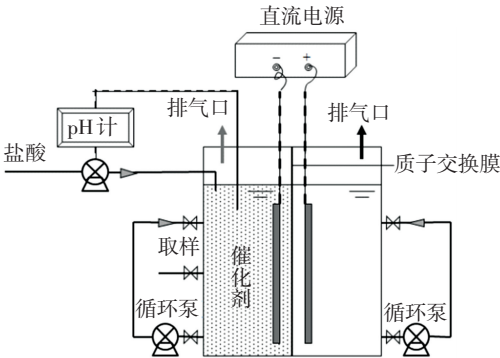


图 2 电化学/催化加氢工艺装置

1.4 实验过程

在 N_2 保护的条件下, 向阴极室内加入 $2\,000 \text{ mL}$ 水样, 开启循环泵进行水力搅拌, 同时调节反应体系 pH 在 5.2 ± 0.2 内, 称取 2.0 g $\text{Pd} - \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加到阴极反应液中; 向阳极室内加入 $2\,000 \text{ mL}$ 浓度为 0.1 mol/L 的 KNO_3 溶液, 保证极板间具有良好的导电性; 封闭极室, 开启直流电源并调节到预设电流强度 (360 、 540 、 720 、 900 、 $1\,260$ 、 $1\,800$ 及 $2\,700 \text{ mA}$), 开启 pH 控制器, 反应计时开始, 反应温度为室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 在既定时间利用一次性注射器取样, 经过 $0.45 \ \mu\text{m}$ 滤膜后置于 50 mL 比色管中, 并采用紫外-可见分光光度计(美国哈希公司 DR5000)进行后续质量浓度测定分析.

1.5 分析方法

$\text{NO}_3^- - \text{N}$, 紫外分光光度法(B); $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{N} - (1 - \text{萘})$

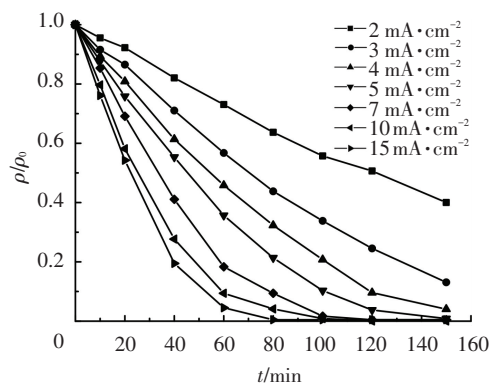
基)-乙二胺光度法; NH_4^+-N , 纳氏试剂法. 总氮(TN)质量浓度假设为 NO_3^--N 、 NO_2^--N 及 NH_4^+-N 质量浓度的代数和.

计算中, 反应降解速率($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)为单位体积单位时间内降解去除 NO_3^--N 的质量; 反应对 N_2 选择性指假设反应最终产物仅为 NH_4^+-N 和 N_2 时, N_2 生成量与 NO_3^--N 去除量之比.

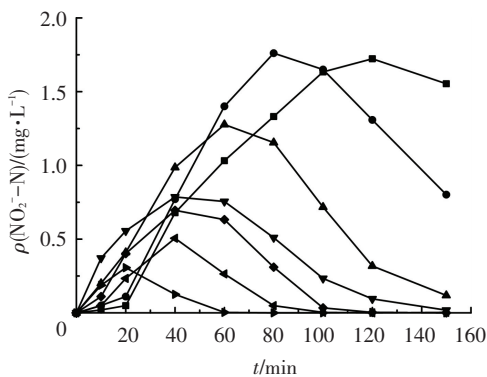
2 结果与讨论

2.1 电化学/催化加氢工艺去除水中硝酸盐的效能

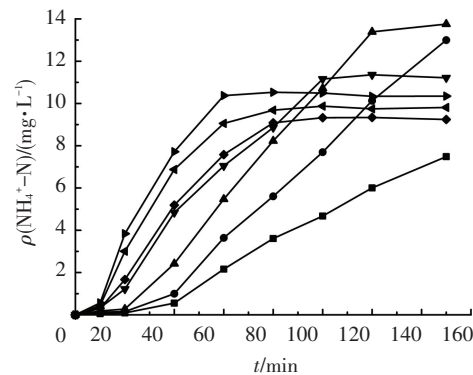
为考察电化学/催化加氢工艺降解去除水中 NO_3^--N 的效能, 在室温 25°C 、原水 NO_3^--N 质量浓度为 50 mg/L 的条件下, 采用不同电流密度进行反硝化反应, 结果见图 3.



(a) NO_3^--N 质量浓度 ρ/ρ_0 随时间变化



(b) NO_2^--N 质量浓度随时间变化



(c) NH_4^+-N 质量浓度随时间变化

$\rho_0(\text{NO}_3^--\text{N}) = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5.2 \pm 0.2$; $\theta = 25^\circ\text{C}$.

图 3 电化学/催化加氢工艺降解 NO_3^--N 效能

由图 3(a)可以看出, 电化学/催化加氢工艺能够有效去除水中的 NO_3^--N , 且去除效率随电流密度的增加而提高, 最大降解速率为 $72.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 其中, 当反应时间为 120 min 、施加电流密度 $> 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NO_3^--N 的剩余质量浓度均小于 10 mg/L , 去除率均可达 80% 以上; 而当电流密度 $\geq 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 增加电流密度 NO_3^--N 的去除速率增加不再明显, 这是因为此时极板及催化剂上对目标物 NO_3^-- 的活性吸附位接近饱和. 由图 3(b)中 NO_2^--N 的质量浓度随反应过程的变化可以看出, 反应过程出现了不同程度中间产物 NO_2^--N 积累的现象, 说明该反应是分步进行的, 且其最大积累量与施加电流密度大小呈负相关性. 原因可能是当电流密度增加时, 产生的 H_2 促进催化反应进行, 且 NO_2^--N 更易被催化降解^[12], 从而使 NO_2^--N 积累量减小; 由图 3(c) NH_4^+-N 生成方面发现, 在反应初期并没有氨根离子生成, 反应结束时, NH_4^+-N 生成量整体上随施加电流密度的提高先减小后增加(按反应完全计). 这是因为当电流增加时, 产生的 H_2 量增多, 催化加氢反应所占比重增加, 导致 NH_4^+-N 生成量整体有所降低, 而当电流密度增加到一定值以后 ($7 \sim 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), H_2 增加作用效果不再明显, 电流密度增加, NH_4^+-N 生成量有所增加.

2.2 电化学/催化加氢工艺反应的动力学

电化学及电化学/催化反硝化去除水中 NO_3^--N 的过程可表示为

$$-\frac{d\rho(\text{NO}_3^-)}{dt} = kI_D\rho(\text{NO}_3^-), \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为体系中 NO_3^--N 的质量浓度, I_D 为施加电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), k 为反应速率常数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), t 为反应时间 (min).

在单次反应过程中, 施加恒定的电流密度时, 可令 $k_{\text{obs}} = kI_D$, 因此, 式(1)可转换为式(2)

$$-\frac{d\rho(\text{NO}_3^-)}{dt} = k_{\text{obs}}\rho(\text{NO}_3^-). \quad (2)$$

k_{obs} 为假一级反应速率常数 (min^{-1}).

并对图 3 数据进行假一级动力学拟合, 拟合结果见图 4(a) 及表 2.

由图 4(a)可以看出, 在施加恒定的电流密度条件下, 电化学/催化加氢去除水中 NO_3^--N 反应的 $\ln(\rho/\rho_0)$ 与反应时间 t 呈现较好的线性关系, 说明电化学/催化加氢去除水中硝酸盐氮的反应符合假一级反应动力学规律, 随着电流密度的增加, 反应速率常数 k_{obs} 由 0.0061 min^{-1} 增大到 0.0772 min^{-1} . 由表 2 可知, 拟合方程相关系数 R^2 均在 0.92 以上, 说明拟合

方程回归相关性良好. 将不同电流密度下的 k_{obs} 与电流密度值进行拟合,结果见图 4(b).二者具有良好的线性相关性,其中,拟合方程为 $k_{\text{obs}} = 0.005\ 51I_{\text{D}} - 0.000\ 66, R^2 = 0.97$,说明电化学/催化加氢工艺降解硝酸盐反应对于施加电流密度 I_{D} 也同为一级反应,整体为二级反应,反应动力学常数为 $k = 0.005\ 5\ \text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

表 2 不同电流密度下电化学/催化加氢工艺降解 NO_3^- -N 动力学拟合

$I_{\text{D}}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	拟合方程	$k_{\text{obs}2}/$ (min^{-1})	R^2
2	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.006\ 1t + 0.029\ 1$	0.006\ 1	0.995\ 1
3	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.013\ 0t + 0.117\ 2$	0.013\ 0	0.971\ 7
4	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.020\ 7t + 0.239\ 2$	0.020\ 7	0.950\ 8
5	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.030\ 3t + 0.409\ 5$	0.030\ 3	0.938\ 3
7	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.043\ 8t + 0.487\ 4$	0.043\ 8	0.937\ 3
10	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.057\ 7t + 0.613\ 9$	0.057\ 7	0.921\ 4
15	$\ln(\rho/\rho_0) = -0.077\ 2t + 0.728\ 3$	0.077\ 2	0.942\ 5

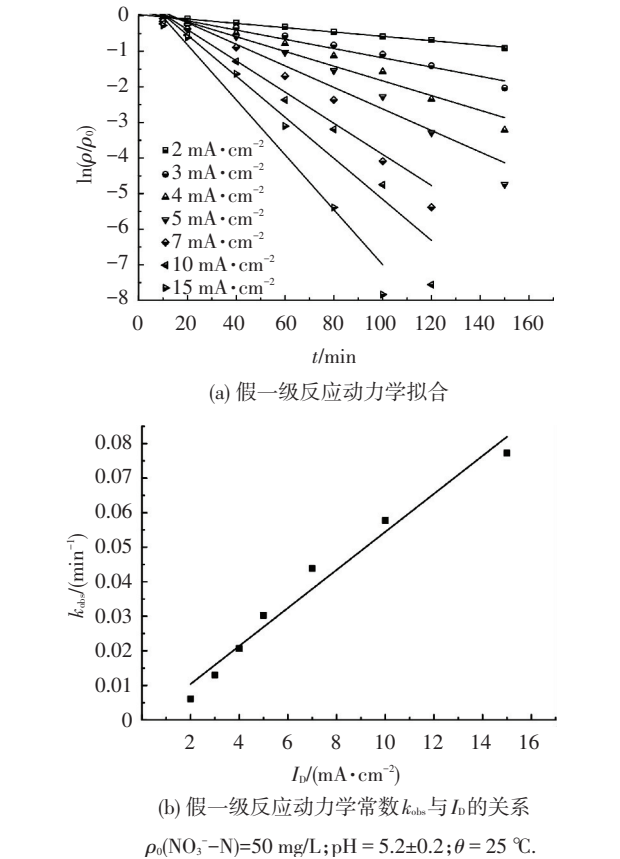


图 4 电化学/催化加氢工艺降解 NO_3^- -N 的动力学

2.3 电化学/催化加氢工艺的反应机理

电化学/催化加氢工艺去除水中 NO_3^- -N 机理如图 5 所示. 在反应过程中,中间产物 NO_2^- -N 的积累及副产物 NH_4^+ -N 的延迟生成(图 3(c))说明反应是分步进行的. 首先,水体中的部分 NO_3^- 离子会吸附到石墨电极板及催化剂表面活性点位上,并

在电极板的给电子还原及催化加氢还原作用下转化为 NO_2^- 离子,类似地, NO_2^- 进而被逐步还原成为 N_2 及 NH_4^+ 离子.

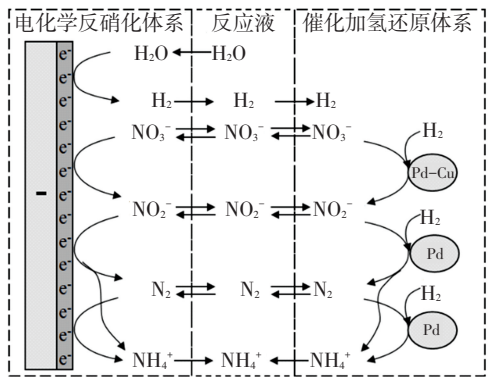
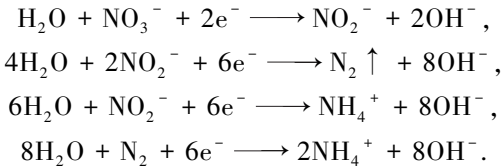
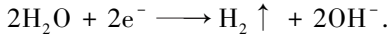


图 5 电化学/催化加氢降解 NO_3^- -N 机理

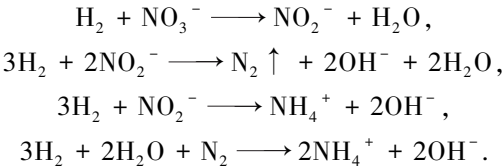
在电化学反硝化体系中,可能发生的反应:



同时,在阴极石墨板上发生水的电解反应,生成大量的 H_2 微气泡,从极板上脱离并扩散到反应液中. 因此,在阴极板上存在反应

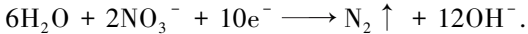


在催化加氢还原体系中,以电解水产物 H_2 为还原剂,在 $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的作用下发生催化加氢还原反应, NO_3^- 被逐步还原成 N_2 、 NH_4^+ . 根据之前报道^[5, 13],其可能发生的反应如下:

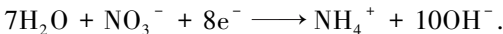


电化学反硝化反应与催化加氢还原反应通过电解水产 H_2 反应的桥联作用联结成为一个整体. 由于催化加氢还原体系中还原剂 H_2 来源于水的电解反应,电化学/催化加氢工艺宏观总反应依然表现为电化学反硝化反应^[14],即

主反应

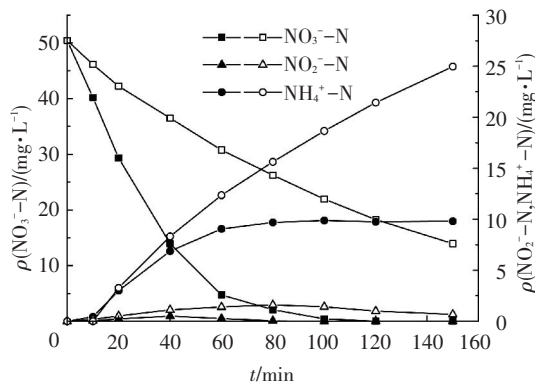


副反应



为进一步考察两种反应的协同性,取施加电流密度为 $10\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其余反应条件均相同,在同一实验装置内进行电化学反硝化实验,对比 $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加与否对 NO_3^- -N 去除效能的影响,结果如图 6 所示. 可以看出,在未填充催化剂的条件下, NO_3^- -N 有一定的降解速率.通过

对比可以看出, Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂的加入能够有效提高 NO₃⁻-N 的去除速率, 说明在电化学/催化加氢还原耦合工艺中电化学反硝化反应与催化加氢还原 NO₃⁻-N 反应是两种同时发生的独立且协同作用的反应, 整体反应可能是上述两种反应物理意义上的叠加。



$\rho_0(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 50 \text{ mg/L}$; $I_D = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.2 \pm 0.2$; $\theta = 25^\circ \text{C}$; 实心标注: 加入催化剂; 空心标注: 未加入催化剂。

图 6 电化学及电化学/催化加氢工艺对比

有必要说明的是, 由电解水产生的 H₂ 气泡尺寸小, 分散程度高, 更容易吸附在催化剂表面, 有效提高传质速率, 促进催化加氢反应的进行, 因此, 能够有效提高 H₂ 的利用效率; 催化剂的加入可有效降低副产物 NH₄⁺-N 的生成量, 提高工艺整体对 N₂ 的选择性; 同时, 两种条件下反应所采用的电流相同, 时间也相同, 根据法拉第定律可知二者消耗的电量相同, 而催化剂填充后能够很大程度提高 NO₃⁻-N 的降解效率, 即提高反应能源利用效率, 降低能量损耗, 进而降低制水成本。

3 结论与展望

1) 电化学/催化加氢工艺能够有效去除水中 NO₃⁻-N, 去除速率可达 72.6 mg · L⁻¹ · h⁻¹ 以上, 对 N₂ 选择性为 80% ~ 84%; 反应符合二级反应动力学规律, 动力学常数 $k = 0.0055 \text{ cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2) 电化学/催化加氢还原耦合工艺中同时存在电化学反硝化反应与催化加氢还原 NO₃⁻-N 两种反应, 二者相互独立并通过电解水产 H₂ 反应的桥联作用联结成为一个整体。

3) 电化学/催化加氢工艺避免了电化学反硝化对 N₂ 的选择性差及催化加氢工艺需外加还原剂 H₂ 等缺点, 且便于控制, 运行稳定, 在处理 NO₃⁻-N 污染水体方面具有很好的应用前景。但目前该工艺应用于实际工程中仍存在许多不足和亟需解决的问题, 如地下水硬度及其他物质对降解反应的影响, 如何更大程度提高工艺反应对 N₂ 的选择性等均需要进一步研究。

参考文献

- [1] COTTON F A, WILKINSON G, MURILLO C A, et al. Advanced inorganic chemistry[M]. Wiley:[s.n.], 1988: 1455.
- [2] 冯锦霞, 朱建军, 陈立. 我国地下水硝酸盐污染防治及评估预测方法[J]. 地下水, 2006, 28(4): 58-62.
- [3] 杜连凤, 赵同科, 张成军, 等. 京郊地区 3 种典型农田系统硝酸盐污染现状调查[J]. 中国农业科学, 2009, 42(8): 2837-2843.
- [4] 高新昊, 江丽华, 刘兆辉, 等. 山东省农村地区地下水硝酸盐污染现状调查与评价[J]. 中国农业气象, 2011, 32(1): 89-93.
- [5] WANG Ying, QU Jiuhui, LIU Huijuan, et al. Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3/4): 476-482.
- [6] ABOU-SHADY A, PENG Changsheng, BI Jingjing, et al. Recovery of Pb(II) and removal of NO₃⁻ from aqueous solutions using integrated electrodialysis, electrolysis, and adsorption process[J]. Desalination, 2012, 286: 304-315.
- [7] SONG Haiou, ZHOU Yang, LI Aimin, et al. Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin[J]. Desalination, 2012, 296: 53-60.
- [8] DASH B P, CHAUDHARI S. Electrochemical denitrification of simulated ground water[J]. Water Research, 2005, 39(17): 4065-4072.
- [9] SÁ J, VINEK H. Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57(4): 247-256.
- [10] GONZÁLEZ P J, CORREIA C, MOURA I, et al. Bacterial nitrate reductases: molecular and biological aspects of nitrate reduction[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2006, 100(5/6): 1015-1023.
- [11] EATON A D, CLESCERI L S, GREENBER A E. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Washington, DC: American Public Health Association, 2005: 20001-23710.
- [12] CHEN Yingxue, ZHANG Yan, CHEN Guanghao. Appropriate conditions or maximizing catalytic reduction efficiency of nitrate into nitrogen gas in groundwater[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2489-2495.
- [13] SHIN H, JUNG S, BAE S, et al. Nitrite reduction mechanism on a Pd surface[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12768-12774.
- [14] LI Hulin, ROBERTSON D H, CHAMBERS J Q, et al. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in concentrated sodium hydroxide at platinum and nickel electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(5): 1154.

(编辑 刘 彤)