Pd-Cu/水滑石吸附催化氢还原水中的硝酸根

王颖 曲久辉* 刘会娟 武荣成

(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; 中国科学院研究生院, 北京 100039. *联系人, E-mail: jhqu@rcees.ac.cn)

摘要 采用混合浸渍法制备了以水滑石为载体的Pd-Cu催化剂, 利用比表面仪(BET)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、场发射透射电子显微镜(FTEM)以及X射线光电子能谱(XPS)对催化剂进行了表征, 考查了其对水中 NO_3^- 的吸附、催化氢还原性能, 并与其他载体(氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、分子筛(HZSM))的催化剂进行了比较. 结果表明, 以水滑石为载体的Pd-Cu催化剂是比表面积较大($185.3 \text{ m}^2/\text{g}$)的中孔($52.2 \text{ \AA}$)材料, 活性金属粒子大小均匀($<10 \text{ nm}$), 其在水中发生层状结构重建, 可吸附水中的 NO_3^- , 吸附等温线符合Langmuir模型; Pd-Cu/水滑石对于 NO_3^- 的催化还原是吸附作用和催化氢还原作用的连续动态过程, 因此, 与 Al_2O_3 、 TiO_2 、HZSM为载体的催化剂相比较, 水滑石为载体的催化剂具有更高的催化还原活性和较高的选择性. 水滑石在水中存在一定的表面水解, 但析出的金属离子浓度均小于现行的饮用水标准, 重复使用试验表明Pd-Cu/水滑石催化还原水中硝酸根的稳定性较好.

关键词 水滑石 NO_3^- 吸附 催化还原

随着工农业生产的迅速发展, 目前许多国家的地下水硝酸盐污染日益严重, 而摄入过多的硝酸盐对人体健康有很多危害^[1], 因此, 硝酸盐污染已成为饮用水安全所面临的一个重大问题.

目前, 去除水中硝酸盐的方法主要有物理方法^[2]、生物反硝化^[3]及化学催化还原法^[4]. 物理方法只是将硝酸盐进行转移或浓缩, 并没有对其进行彻底去除, 所以还需后续处理; 生物脱氮法虽然可将硝酸盐还原, 但存在二次污染, 不适合小规模及分散给水处理; 以 H_2 为还原剂的化学催化还原法由于其反应活性高、易于操作, 目前受到研究者的广泛关注.

化学催化反硝化始于20世纪80年代末, Vorlop等人^[5]提出, 以氢气为还原剂在二元金属催化剂(Pd-Cu/ Al_2O_3)的作用下, 将 NO_3^- 还原为氮气.

影响化学催化反硝化的因素很多, 包括催化剂的性质^[6]、水质因素^[7]、反应条件^[8]及传质过程^[9]等, 其中寻求一种高效的催化剂是核心. 已有研究表明, 双金属催化剂Pd-Cu, Pd-Sn或Pd-In对于 NO_3^- 还原具有较高的活性和选择性^[4,10,11], 而不同类型的载体, 如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[12]、 SiO_2 ^[6]、 TiO_2 ^[10]、 ZrO_2 ^[13]、 SnO_2 ^[14]、活性炭^[11], 对于这类催化剂的催化性能有显著影响. 一般情况下, 载体对目标物有适当的吸附能力会有助于提高催化剂的催化能力, 而此类载体的催化剂对于 NO_3^- 的吸附性能均不高. 因此, 寻求一种更为合适的载体对于充分发挥催化剂的活性至关重要.

水滑石是一类具有层状结构记忆功能的阴离子型黏土, 其焙烧产物在水环境中通过层状结构重建可吸附大量的阴离子, 这些阴离子在层间富集, 从而有利于催化等各种反应. 因此将其作为催化剂或催化剂载体, 在催化领域中得到了越来越广泛的应用^[15].

本文采用混合浸渍法制备了以水滑石为载体的Pd-Cu催化剂, 考查了其对 NO_3^- 的吸附、催化氢还原性能, 并将其与其他载体催化剂的性能做一比较.

1 实验

1.1 原料

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)购自天津市文达稀贵试剂化工厂. 分子筛(HZSM)购于南开大学催化剂厂. Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)均购自北京化学试剂总公司.

1.2 催化剂的制备

(1) 水滑石载体的制备. 配制 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1.2 mol/L)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0.4 mol/L)混合溶液(A), NaOH (1.65 mol/L)和 Na_2CO_3 (0.5 mol/L)混合溶液(B). 将A、B两种溶液同时滴入盛有100 mL蒸馏水的烧杯中, 控制pH值恒定在10, 同时剧烈搅拌, 30 min内滴毕, 再搅拌4 h, 将得到的浆液陈化18 h, 过滤, 洗涤至中性, 将滤饼于105 °C烘干, 550 °C煅烧8 h, 得到的固体产物记为HT($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=3$, Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比).

(2) 催化剂的制备. 采用混合浸渍法制备催化

剂,具体步骤如下:按 1%(质量分数,下同) Pd, 0.25% Cu 的负载量配制 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液,将 3 g 载体(Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM, HT)浸渍于此溶液中,搅拌 14 h 后,在 80 °C 条件下减压旋转蒸发,所得固体于 110 °C 干燥 12 h,然后在 500 °C 下焙烧 2 h,冷却至室温后,在 500 °C, 5% H_2/Ar 条件下还原 1 h。

1.3 催化剂吸附催化效果评价

催化剂吸附催化 NO_3^- 效果评价试验在有效体积为 500 mL 的密闭不锈钢容器中进行。首先向反应器内加入 500 mL 蒸馏水和 1 g 催化剂,在反应器底部通入 H_2 和 Ar 的混合气(H_2 : 200 mL/min; Ar : 400 mL/min),其中 H_2 作为还原剂。1 h 后,加入一定量的 NaNO_3 浓缩液,使 NO_3^- 的初始浓度为 100 mg/L。反应温度为 25 °C,反应器内的压力与外界大气压力相等。定时取出水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后测定 NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ 的浓度。

对 NO_3^- 的单独吸附作用评价试验除了没有还原剂 H_2 ,其他条件均与上述试验相同。

1.4 催化剂活性及选择性定义

催化剂的平均活性以反应 3 h,平均每分钟每克催化剂催化氢还原 NO_3^- -N 的量表示。催化剂的选择性以反应 3 h,水中催化氢还原去除的总氮(TN)与氢还原去除的 NO_3^- -N 的比值表示。

NO_3^- 的去除率($X_{\text{NO}_3^-}$)为水中 NO_3^- 的减少量与初始 NO_3^- 量的比值,即 $X_{\text{NO}_3^-} = ([\text{NO}_3^-]_{t=0} - [\text{NO}_3^-]_{t=t}) / [\text{NO}_3^-]_{t=0}$ 。

1.5 分析方法

NO_3^- 采用盐酸紫外分光光度法在波长 220, 275 nm 处测定; NO_2^- 采用 N-(1-萘基)乙二胺光度法在波长 540 nm 处测定; NH_4^+ 的浓度采用水杨酸法在波长 697 nm 处测定。溶液中可能溶出的 Mg^{2+} , Al^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} 离子利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkin Elmer Co)进行检测。

催化剂中金属 Pd, Cu 的实际含量检测方法如下:将催化剂溶解于王水($\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1/3$)中,稀释后利用 ICP-OES 进行检测。催化剂的比表面积、孔容、孔径通过 ASAP2000 型比表面仪(Micromeritics Co)测定;在 JEOL-2010 场发射透射电子显微镜上观察催化剂粒子大小,加速电压 200 kV;催化剂的表面形貌在

S-3000N 扫描电子显微镜(HITACHI Co)上观察;晶相结构采用 Bruker 公司的 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, λ 为 0.15406 nm, 角度范围 5°~70°)测定。在 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪上对催化剂表明的活性金属元素进行价态分析,激发源为 $\text{Mg K}\alpha$ X 射线,功率为 300 W。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

催化剂的比表面积、孔容、孔径等特征对催化剂的催化性能影响显著。本研究所制备的不同载体(HT, Al_2O_3 , TiO_2 和 HZSM)Pd-Cu 催化剂,其比表面积和孔结构信息见表 1。结果表明,HT 为载体的催化剂比表面积为 185.3 m^2/g ,小于 Al_2O_3 为载体的催化剂(284.7 m^2/g),而 HZSM 为载体的催化剂比表面积最大,为 352.3 m^2/g , TiO_2 为载体的催化剂比表面积最小,仅为 12.4 m^2/g ,即不同载体的催化剂比表面积从大到小的顺序为: HZSM > Al_2O_3 > HT > TiO_2 ; HT 为载体的催化剂为中孔材料,平均孔径为 52.3 Å,不同载体的催化剂平均孔径从大到小的顺序为 Al_2O_3 > TiO_2 > HT > HZSM。因此,本研究所考察的 HT 是比表面积较大的中孔材料,较为适合作为催化剂的载体;所选择的与之相比较的载体分别为低比表面材料(TiO_2)、高比表面微孔材料(HZSM)和较高比表面中孔材料(Al_2O_3),具有一定的代表性。

Pd-Cu/水滑石的 XRD 谱图结果表明,高温煅烧前,出现了水滑石层结构的 7 个特征衍射峰;高温煅烧后,水滑石的层状结构消失, MgO 晶体形成(43.21°, 62.67°)。另外,未见 Pd, Cu 的衍射峰,原因是其含量较少,低于仪器检测线;放入溶液后,水滑石的层状结构恢复¹⁾。在 NO_3^- 的催化氢还原过程中,其层状结构重建过程使 NO_3^- 迅速进入层间富集,然后再进一步还原。所以水滑石可能是很好的用于还原 NO_3^- 的催化剂载体。

图 1 是 Pd-Cu/水滑石高温煅烧后的 SEM, FTEM 图,可以看出,其表面分布均匀,孔隙较多,因此比表面积较大;活性金属粒子大小均匀(<10 nm),这可能使其具有较高的催化活性。

图 2 是 Pd-Cu/水滑石催化剂的 XPS 表征结果。根

1) Wang Y, Qu J H, Wu R C, et al. Hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst for nitrate adsorption and reduction from water. The and Japan-China Workshop on Environ Mental Catalysis and Eco-materials. Fukuoka, 2005-94~95

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2006-51-7-786>

图1 Pd-Cu/水滑石催化剂的SEM图(a)和FTEM图(b)

表1 不同载体催化剂的比表面积及孔结构

Pd(%)	Cu(%)	载体	实际Pd(%)	实际Cu(%)	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔容/mL·g ⁻¹	平均孔径/Å
1	0.25	TiO ₂	1.11	0.25	12.4	0.02	60.7
		HZSM	1.04	0.26	352.3	0.19	16.2
		Al ₂ O ₃	1.01	0.23	284.7	0.91	128.9
		HT	1.08	0.24	185.3	0.24	52.2

据XPS峰面积计算出表面活性金属Pd/Cu的质量比为3.3(原子比为1.95)。将Pd, Cu的解叠图与标准数据比较可以看出, 催化剂表面的Pd以Pd²⁺和Pd⁰两种价态存在, 结合能分别为337.9和335.8 (Pd3d_{5/2}), 其中以Pd⁰为主要价态; 而Cu的结合能分别为932.8和934.6 (Cu2p_{3/2}), 表明催化剂表面的Cu为Cu⁰(或Cu⁺)和Cu²⁺, 以Cu⁰(或Cu⁺)为主。因此, 利用H₂还原后的Pd-Cu/水滑石催化剂表面活性金属Pd和Cu仅被大部分还原。

2.2 Pd-Cu/水滑石对NO₃⁻的层间吸附作用

与Al₂O₃, TiO₂和HZSM为载体的催化剂相比较,

Pd-Cu/水滑石对NO₃⁻的吸附作用结果见图3。

Pd-Cu/水滑石对NO₃⁻的吸附可以分为3个阶段: 前2 min, NO₃⁻-N浓度迅速下降, 由23.08 mg/L减少到20.6 mg/L, 去除率为10.75%; 而后NO₃⁻的去除率降低, 反应30 min NO₃⁻-N浓度为17.05 mg/L, 去除率为26.13%; 反应30 min至180 min, NO₃⁻浓度变化缓慢, 180 min NO₃⁻-N的最终浓度为14.66 mg/L, 总去除率为36.48%。而以Al₂O₃, TiO₂, HZSM为载体

图2 Pd-Cu/水滑石催化剂XPS谱峰的解叠
(a) Pd 3d, (b) Cu 2p 图3 25℃不同载体对NO₃⁻的吸附作用

的催化剂, 3 h 几乎对 NO_3^- 没有去除, 说明其对 NO_3^- 的吸附性能较差.

为了对 Pd-Cu/水滑石吸附 NO_3^- 进行定量描述, 本文将其动力学数据采用准二阶动力学模型(1)拟合:

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (1)$$

式中 q_t 为单位质量 Pd-Cu/水滑石在某一时刻吸附的 NO_3^- -N 的量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为单位质量 Pd-Cu/水滑石达到吸附平衡时吸附的 NO_3^- -N 的量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_2 为吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). 初始吸附速率 v_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)可表示为

$$v_0 = k_2 q_e^2. \quad (2)$$

拟合结果表明, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附过程符合准二级动力学模型($R^2 > 0.97$), 吸附速率常数 k_2 为 $0.025 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 初始吸附速率为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

在不同平衡浓度下 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附容量可以用吸附等温线反应(图 4). 对其用 Langmuir 方程(3)进行拟合:

$$q_e = q_m b c_e / (1 + b c_e) \quad (3)$$

式中 q_m 为单位质量 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- -N 的饱和吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为与结合能有关的常数(L/mg); c_e 为 NO_3^- -N 的平衡吸附浓度(mg/L). 拟合结果表明, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附较好地符合 Langmuir 吸附等温模型($R^2 > 0.99$), $q_m = 6.22 \text{ mg}/\text{g}$, b 为 $0.126 \text{ L}/\text{mg}$.

图 4 25 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附等温线

上述结果表明, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 具有较好的吸附能力, 主要是由于进入硝酸盐溶液后, 层状结构重建使得 NO_3^- 迅速进入层间进行富集, 在前 30 min, 水中 NO_3^- 浓度迅速下降, 而后, 由于层间进入的 NO_3^-

达到饱和, 因此水中的 NO_3^- 浓度变化缓慢. NO_3^- 在 Pd-Cu/水滑石上的吸附过程符合准二阶动力学模型, 吸附等温线较好地符合 Langmuir 方程, 表明 NO_3^- 在 Pd-Cu/水滑石上的吸附为化学吸附控制, 活性位点均匀, 主要为单分子层吸附.

2.3 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的催化氢还原效果及作用机制

与 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM 为载体的催化剂相比较, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的催化氢还原效果见图 5.

结果表明(图 5(a)), 反应前 2 min, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 能很快地去除, NO_3^- -N 浓度由 $23.21 \text{ mg}/\text{L}$ 降为 $20.01 \text{ mg}/\text{L}$, 去除率为 13.77%; 而后, NO_3^- 的去除速率降低, 反应 180 min, NO_3^- -N 浓度为 $4.79 \text{ mg}/\text{L}$, 去除率为 79.4%; 而以 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM 为载体的 Pd-Cu 催化剂, 在反应前 2 min, NO_3^- -N 去除率仅为 9.31%, 9.31%, 7.29%, 反应 180 min, NO_3^- -N 浓度分

图 5 不同载体催化剂对 NO_3^- 的催化氢还原活性脱除 NO_3^- -N 的时间曲线(a)和 NO_3^- -N 的催化氢还原量及平均催化活性(b) ($t=180 \text{ min}$)

别为 13.62, 17.38, 17.38 mg/L, 去除率为 41.3%, 25.1%, 25.1%。因此, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 去除的初始速率和平均速率均远远大于以 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM为载体的Pd-Cu催化剂。

将Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附和催化氢还原曲线作以比较(由图 5(a)), 推测Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的去除过程可以分为4步: 首先, 在前30 min, 由于Pd-Cu/水滑石的层状结构, NO_3^- 被迅速吸附; 随着 NO_3^- 的吸附逐渐平衡, 吸附速率降低, 逐渐等于 NO_3^- 的催化氢还原速率; 而后, 当水中 NO_3^- 浓度较低时, 吸附作用较慢, 小于对 NO_3^- 的催化氢还原作用; 最后, 当水中的 NO_3^- 浓度很低时, 存留在Pd-Cu/水滑石层间的 NO_3^- 逐渐被氢催化还原。所以, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的去除过程就是吸附作用和催化氢还原作用的连续动态过程。

为了考查反应3 h Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的吸附和催化氢还原作用, 在反应结束时立即将Pd-Cu/水滑石取出, 用5 mol/L的盐酸溶液将其溶解, 稀释后测定 NO_3^- , 得知Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- -N的吸附量为2.60 mg, 而吸附催化氢还原 NO_3^- -N的总量为9.21 mg, 所以催化氢还原去除量为6.61 mg, 大于以 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM为载体的催化剂对 NO_3^- -N的催化氢还原去除量(图 5(b))。另外, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的平均催化活性最高, 为0.037 mg(NO_3^- -N)/(g·min)。因此, 由以上结果可知, 反应180 min, Pd-Cu/水滑石对于水中 NO_3^- 的去除, 催化还原作用大于吸附作用, 且其平均催化活性高于以 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM为载体的催化剂。

2.4 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的催化还原选择性

在 NO_3^- 的催化还原过程中, 同时发现有 NO_2^- 和 NH_4^+ 的积累, 其浓度均随 NO_3^- 去除率的增加而增加(图 6(a)和(b))。说明水中的 NO_3^- 在催化还原为 N_2 的过程中部分转化为 NO_2^- 和 NH_4^+ , 其中 NO_2^- 是 NO_3^- 还原的中间产物, 而 NH_4^+ 是最终副产物。反应过程中 NO_2^- 的积累表明, NO_3^- 还原为 NO_2^- 的过程要快于 NO_2^- 的进一步还原。

不同载体的催化剂对于 NO_3^- 还原的选择性不同(图 6(c)), 反应3 h, Pd-Cu/水滑石催化氢还原 NO_3^- 所生成的 NO_2^- -N浓度为1.86 mg/L, NH_4^+ -N浓度为0.55 mg/L, 低于Palomares等人^[16]报道的利用5%Pd-1.5%Cu/水滑石催化还原 NO_3^- 所产生的 NH_4^+ -N量, 所以, 本试验中所制备的Pd-Cu/水滑石催化氢还原 NO_3^- 的选择性较高, 为78.5%; 而以HZSM为载体的催化剂

选择性最高, 为96.3%; 以 TiO_2 和 Al_2O_3 为载体的催化剂选择性较低, 仅为49.8%和25.4%, 即不同载体的催化剂对 NO_3^- 还原的选择性从大到小的顺序为: HZSM>HT> TiO_2 > Al_2O_3 , 将这一结果与2.1节中催化

图6 不同载体催化剂对 NO_3^- 的催化还原选择性
(a) NO_2^- -N随 NO_3^- -N转化率的变化曲线, (b) NH_4^+ -N随 NO_3^- -N转化率的变化曲线, (c) 催化还原选择性

剂的孔结构结果相比较发现, 其与催化剂的平均孔径成反比, 即催化剂对 NO_3^- 还原的选择性随催化剂平均孔径的增大而降低.

2.5 Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 催化氢还原的稳定性

由于水滑石在水中存在一定的表面水解, 逐渐形成氢氧化镁铝的胶体, 所以需要进一步考查 Pd-Cu/水滑石催化剂在水中的稳定性. 在反应结束后, 利用 ICP-OES 对溶液中的离子进行检测, 结果表明, 溶液中的铜、镁、铝离子浓度分别为 0.0034, 1.55, 0.59 mg/L, 未检测到 Pd 离子. 即 Pd-Cu/水滑石催化剂在水中有较少的溶出, 但析出的金属离子浓度均小于现行的饮用水标准.

为了考查 Pd-Cu/水滑石催化还原水中硝酸根的长期稳定性, 将试验后的催化剂离心分离, 洗涤表面残留的离子后, 在 60 °C 干燥, 称量所剩催化剂重量, 计算催化剂回收率, 重复试验, 结果如表 2. 催化剂重复使用 5 次, 其对硝酸根的催化还原活性并没有明显降低, 说明 Pd-Cu/水滑石催化剂的稳定性较好, 可长期重复使用.

3 结论

通过混合浸渍法制备的以水滑石为载体的双金属 Pd-Cu 催化剂, 为中孔材料, 具有较大的比表面积, 活性金属粒子大小均匀 (<10 nm), 催化剂表面的 Pd, Cu 均存在零价态和氧化态两种状态, 其中以零价态为主. 试验结果表明 Pd-Cu/水滑石催化剂可以有效地吸附、催化氢还原水中的 NO_3^- .

XRD 谱图证明了所制备的 Pd-Cu/水滑石在水环境中恢复为层状结构. 前 2 min, 层状结构重建过程使 NO_3^- 迅速进入层间进行富集; 吸附 3 h, NO_3^- -N 的浓度由 23.08 mg/L 降为 14.66 mg/L, 去除率为 26.13%, 吸附量为 4.21 mg(NO_3^- -N)/g, 因此, Pd-Cu/水滑石表现出较好的硝酸根吸附性能. 吸附过程符合准二级动力学反应模型, 吸附等温线符合 Langmuir 方程.

在以 H_2 为还原剂的 NO_3^- 催化还原过程中, Pd-Cu/水滑石对 NO_3^- 的去除过程是吸附作用和催化氢还原作用的连续动态过程. 反应 3 h, NO_3^- -N 的浓度由 23.21 mg/L 降为 4.79 mg/L, 去除率为 79.4%; 所生成的 NO_2^- 和 NH_4^+ 的浓度较低, 即催化选择性较高, 为 78.5%. 因此, 与 Al_2O_3 , TiO_2 , HZSM 为载体的催化剂相比较, 水滑石为载体的催化剂具有更高的催化还原活性和较高的选择性. 在使用过程中, 催化剂存在一定的表面水解, 但溶出的金属离子浓度均小于

现行的饮用水标准; 并且催化剂重复使用 5 次后, 其对 NO_3^- 的催化还原活性并没有明显降低, 说明 Pd-Cu/水滑石催化剂的稳定性较好, 可长期重复使用.

致谢 本工作为国家杰出青年基金(批准号: 50225824)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Super M, Heese H de V, MacKenzie D, et al. An epidemiological study of well-water nitrates in a group of south west african/namibian infants. *Water Res*, 1981, 15(11): 1265—1270[DOI]
- 2 Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water. *J Environ Eng*, 1997, 4: 371—378
- 3 Flere O M, Zhang T C. Nitrate removal with sulfurlimestone autotrophic denitrification processes. *J Environ Eng*, 1999, 125(8): 721—729[DOI]
- 4 Prusse U, Vorlop K D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *J Mol Catal A-Chem*, 2001, 173: 313—328[DOI]
- 5 Vorlop K D, Tacke T. Erste schritte auf dem weg zur edelmetall katalysierten nitr und nitritentfernung aus trinkwasser. *Chem Ing Tech*, 1989, 61: 836—845[DOI]
- 6 Hoerold 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. *Environ Technol*, 1993, 14: 931—945
- 7 Pintar A, Marko S, Levec J. Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *J Catal*, 1998, 174(1): 72—87[DOI]
- 8 Centi G, Perathoner S. Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 41: 15—29[DOI]
- 9 Ilinitch O M, Geibov E N, Simonov P A. Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu. *Catal Today*, 2003, 82: 49—56[DOI]
- 10 Gao W L, Guan N J, Chen J X, et al. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 46(2): 341—351[DOI]
- 11 Lemaigen L, Tong C, Begon V, et al. Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. *Catal Today*, 2002, 75: 43—48[DOI]
- 12 Berndt H, Monnich I, Lucke B, et al. Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water. *Appl Catal B-Environ*, 2001, 30: 111—122[DOI]
- 13 Strukul G, Gavagnin R, Pinna F, et al. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. *Catal Today*, 2000, 55: 139—149[DOI]
- 14 Gavagnin R, Biasetto L, Pinna F. Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO₂ catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2002, 38: 91—99[DOI]
- 15 Fornasari G, Trifiro F, Vaccari A, et al. Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds. *Catal Today*, 2002, 75: 421—429[DOI]
- 16 Palomares A E, Prato J G, Márquez F, et al. Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 41: 3—13[DOI]

doi:10.1360/csb2006-51-7-786

(2005-10-13 收稿, 2005-12-31 接受)