

电化学法去除地下水中硝酸盐用电极材料 研究进展

董 丽¹ 刘 芳^{2*}

(1.内蒙古建筑职业技术学院市政与路桥工程学院,呼和浩特 010070;
2.清华大学环境学院,北京 100084)

摘 要 地下水的硝酸盐污染日趋严重,尤其在广大农村地区以及城市近郊区问题更加严重。长期饮用硝酸盐含量超标的地下水,会影响人体健康引发疾病。因此,必须采取有效的方法对地下水中的硝酸盐进行处理使其达到饮用水水质标准要求。在众多的去除硝酸盐的方法中,电化学法因反应设备简单、操作简便易控、无剩余污泥产生及投资成本低等优势而被人们所关注,而电极材料在去除硝酸盐的过程中起着最关键的作用。对近年来电化学法去除地下水中硝酸盐反应过程中使用的电极材料进行了研究,发现使用多金属复合纳米电极材料去除硝酸盐的效果较好且是未来研究发展的趋势。

关键词 电极,材料,电化学,硝酸盐,地下水

Progress of electrode material in the removal of nitrate in groundwater by electrochemical method

Dong Li¹ Liu Fang²

(1.School of Municipal Road and Bridge Projects,Inner Mongolia Technical College of
Construction,Hohhot 010070;2.School of Environment,Tsinghua University,Beijing 100084)

Abstract Nitrate pollution in groundwater has become increasingly serious, the problem is more serious especially in the vast rural, urban and suburban areas. Drinking excessive amounts of nitrate content of groundwater for a long time, can affect the health of human body. Therefore, it must take effective methods to deal with nitrate in groundwater to achieve water quality standards. In numerous method of nitrate removal, electrochemical method was attended by people because it has advantages, such as: simple reaction equipment, operation simple and easy to control, no excess sludge production and low cost of investment. The electrode materials used in the removal nitrates in groundwater in recent years were studied, and found that using multiple metal composite nanometer electrode materials to remove nitrate can obtain better effect, and nanometer electrode was the development trend of future research.

Key words electrode, material, electrochemistry, nitrate, groundwater

地下水是重要的饮用水源,人们的生产生活几乎离不开地下水,特别是在绝大多数农村地区和城市近郊区,地下水甚至是唯一的生产生活供水水源。例如在美国,75%~80%的灌溉用水使用地下水,同时城市居民生活用水的50%也来自地下水^[1],农村居民生活用水将近90%依靠地下水。在我国,许多城郊地区,地下水甚至是唯一的饮用水源^[2-3],2014年全国以地下水作为水源的供水量为1117亿m³,占全国总供水量的18.3%。水资源短缺问题制约了社

会经济的发展,而地下水的污染更加剧了水资源的短缺问题。在众多的地下水污染物中,硝酸盐类污染物因污染严重、危害大,越来越受到人们的关注,地下水的硝酸盐污染变成了一个日趋严重而且广泛存在的世界性问题。早在20世纪60年代,美国就有关于地下水中硝酸盐污染的报道,在接下来的几十年中,欧洲也陆续出现地下水中硝酸盐污染的报道^[4]。金赞芳^[5]和浮梅梅等^[6]对我国41个城市的地下水水质监测数据进行了分析,分析结果显示41

基金项目:国家自然科学基金(51408335)

作者简介:董丽(1980-),女,硕士研究生,工程师,主要研究方法为水体污染治理。

联系人:刘芳(1982-),女,博士研究生,博士后助理研究员,主要研究方向为环境电化学。

个城市中,有近 1/3 的城市地下水不同程度受到了硝酸盐污染。

硝酸盐虽然是植物生长必需的营养成分,但对人体却无益。地下水中的硝酸盐不仅会破坏生态平衡、污染环境,而且还会危害人类的身体健康。医学研究表明,人体内硝酸盐质量浓度超过 90mg/L 时,将会危及健康。地下水中硝酸盐污染不仅会危害人类健康,而且由于地下水本身的自净能力较差,因此地下水一旦遭受污染就会因治理难度大、治理费用较高,从而产生较大的经济损失。由于地下水中硝酸盐的污染严重、危害巨大,人们研究采用各种不同的方法去除硝酸盐,在众多的方法中,电化学法被认为是一种前景广阔的方法。电化学催化还原处理硝酸盐污染地下水技术不会产生活性污泥,占地面积少,操作相对简单,同时是投资成本较低的技术^[7-9],这种方法具有处理过程快速并且处理效果稳定等优势,因此具有广阔的应用前景。

在进行电化学法脱除硝酸盐的研究中,发现电极是制约硝酸盐去除效率的主要因素。由于电极在电化学法中起着重要的作用,电极材料及其微观结构在去除硝酸盐中起着关键的作用,因此选择适合的电极材料可解决电化学法去除硝酸盐效率低的问题。电极材料的研究经历了单质电极、合金电极、纳米电极,而纳米电极又将是未来的研究趋势。

1 单质电极

1.1 单金属电极

近年来,研究者分别将 Pb、Zn、Ni、Pt、Cu、Fe、Ti、Al、Pd、Cd、Sn、Ru、Rh、Ir、Ni 等多种单金属作为电极材料应用于电化学反应过程中,主要研究了这些材料对硝酸盐的还原效果^[10]。金属 Fe 具有来源广泛、价格低廉、还原速度快等优点,所以很早就被用做电极去除水中的硝酸盐^[11]。金属 Al 作为电极去除硝酸盐则主要应用于放射性废物和有毒废物中,但研究发现 pH 对地下水中硝酸盐的还原作用影响很大,由于氧化物的保护作用,当 pH 较低时,Al 不能使硝酸盐和硫酸盐还原。而 pH 过高又会在还原硝酸盐的同时还原掉其他物质,因此存在一个最佳的 pH 范围,在此范围内,Al 只还原去除硝酸盐而不去除其他物质^[12]。研究中发现还有一些电极具有较好的硝酸盐还原效果。Katsounaros 等^[13]研究发现,使用 Sn 作为电极时,Sn 对氮气的选择性达到了 92%。Keijiro 等^[14]研究了 Sn 修饰电极,发现硝酸根离子在电极表面的吸附是影响还

原速率的关键步骤。Dash 等^[15]研究了 Al、C、Fe 和 Ti 作为电极还原硝酸盐的效果,发现 Ti 作为电极时对氮气的选择性最高。大量研究表明,对硝酸盐去除效果最好的单金属材料是 Cu,因为 Cu 具有良好的催化活性,同时对反应过程中产生的氢气也具有很好的吸附性。

1.2 其他单质电极

使用电化学还原法去除地下水中硝酸盐氮多使用金属单质,但也有使用石墨、石墨烯等材料的。Wang 等^[16]使用石墨电极去除硝酸盐,发现使用石墨做阳极,电解 90min 后硝酸盐去除效率为 84%。Ma 等^[17]使用石墨烯做阴极去除硝酸盐,发现电解 120min 后硝酸盐去除效率为 92%。

2 合金电极

2.1 阴极合金电极

通过大量研究发现,对硝酸盐去除效果最好的单金属材料是 Cu,但 Cu 主要是将硝酸盐还原成了氨氮,而氨氮是一种还原副产物。为了弥补这一缺陷,人们将研究的重点放在了如何改性 Cu 以及研发各种各样 Cu 合金材料方面。与使用纯 Cu 作为阴极相比,有些 Cu 合金材料具有更高的还原效率和反应活性。Vooy's 等^[18]的研究表明,使用 Cu-Pd 合金作为阴极材料去除水中硝酸盐,可将溶液中的硝酸盐转化为氮气,而且氮气生成率高达 60%~70%,但是 Cu-Pd 合金的制备方法严格,制备过程中稍有偏差,制备的 Cu-Pd 合金就可能无法使用。Macova 等^[19]的研究结果显示,在纯 Cu 中加入活泼金属 Zn 制成 Cu-Zn 合金,Cu-Zn 合金作为阴极材料去除硝酸盐时可显著改善 Cu 的催化性能,提高硝酸盐的去除效率。Reyter^[20]通过研究发现,使用 Cu-Ni 合金作为阴极材料去除硝酸盐,除了具备较高的反应活性,还具有良好的抗腐蚀能力。Reyter 的研究表明,以 Hg/HgO 为参比电极进行实验时,阳极电势应严格控制在 2.3V 左右,这样做的目的是为了提高电化学反应过程中次氯酸的生成率,从而实现最大化氧化氨氮等副产物的目的^[20]。在整个电化学反应过程中,除了会发生以上间接氧化的反应外,氨氮等还原副产物还可被直接吸附于阳极表面而氧化分解。由于对环境和人类无害,因此氮气是最理想的还原产物。Innocenzo 等^[21]利用 Pd/Sn 电极、Kerkeni 等^[22]利用 Cu/Pt 电极、Tada 等^[23]利用 Pd/Sn/Au 电极进行了消除硝酸盐的实验研究。其他合成金属电极,如 Ti/Pd-Co-Cu、

PdRh1.5/Ti、Cu-Zn、Pd-Cu、Tu/Au、Pd/Sn/Au、Cu/Ta、B/C等,也被用于电化学法中去除硝酸盐。

电解过程中,在阴极附近硝酸盐主要被还原为氨和氮气,氨和氮气一般较稳定,而亚硝酸盐会进一步被还原成氨或者氮气,生成的其他还原产物较少,存在的主要问题就是如何去除生成的副产物氨。采用电催化还原法尽管大部分硝酸盐能转化为氮气,但仍有20%左右的硝酸盐转化为氨氮。催化剂还原法和电催化还原法都会产生副产物氨氮,如何抑制氨氮的生成并提高催化剂活性是目前催化还原法尚未解决的问题。

2.2 阳极合金电极

因为极板材料在电化学法去除硝酸盐中起着至关重要的作用,所以人们不仅对阴极材料进行了研究,在过去的几十年间也对阳极材料进行了研究。研究较多的阳极材料有Pt/Ir、掺硼金刚石(BDD)等,主要研究方向集中在对硝酸盐还原过程中产生的副产物氨氮的氧化特性方面。如果反应在酸性条件下进行,BDD阳极表面可产生大量的羟基自由基,将氨氮氧化。然而,使用BDD材料作为阳极的一大缺陷是其造价昂贵,这一缺陷限制了其规模化应用。Kim等^[24]的研究表明,Ti/IrO₂-Pt、Ti/RuO₂、Ti/IrO₂等形稳型合金阳极可有效地将溶液中的氯离子转化为次氯酸,从而去除电化学反应过程中产生的副产物氨氮。Jeong等^[25]分别使用BDD、Pt、Ti/IrO₂-Pt、Ti/RuO₂和Ti/IrO₂作为阳极,研究不同阳极材料对活性氯等氧化剂性能的影响。研究结果表明,以上阳极材料产氯能力从大到小依次为Ti/IrO₂>Ti/RuO₂>Ti/Pt-IrO₂>BDD>Pt。形稳型合金电极材料不仅具有更高的产氯能力,而且与BDD材料相比造价更低,因此,形稳型合金电极材料被认为是最适宜的氧化氨氮的阳极材料。

3 纳米电极

与普通块状材料相比,纳米结构显示出了独一无二的性能。实践证明,金属表面的纳米结构可以进一步提高金属电极的电化学还原性能。这可能是由于纳米结构增大了电极的比表面积。纳米材料具有较高的活性和较大的比表面积,因此受到了越来越多的关注。用含有纳米结构的材料制作的电极被称为纳米电极,纳米电极主要分为单金属纳米电极和多金属纳米电极。

3.1 单金属纳米电极

李铁龙^[26]对纳米铁的制备与修复地下水进行了基础研究。刘雨^[27]对纳米铁的制备及去除水中硝酸盐氮进行了研究。Wang等^[16]用金属Ti制成Ti纳米电极去除硝酸盐,发现90min后硝酸盐的去除效率为60.1%。

3.2 多金属纳米电极

李铁龙^[26]在纳米铁的基础上对铁铜及铁钼复合材料的制备与修复地下水进行了研究。Liu等^[28-29]开发出Pd-TiO₂、Cu-TiO₂、Cu-Pd-TiO₂、Cu-Zn-TiO₂4种新型高效多金属纳米电极,使用Pd-TiO₂、Cu-TiO₂双层纳米电极和Cu-Pd-TiO₂、Cu-Zn-TiO₂多金属纳米电极作阴极,Pt电极作阳极,并且使用阴极和阳极未分离的完整电解槽,添加质量浓度为0.50mg/L的硫酸钠(Na₂SO₄)作为支持电解质,在电流密度为30mA/cm²条件下,电解90min后,这4种电极对地下水中硝酸盐的去除效率分别达到90.3%、71.8%、81%、97.5%。由此可知:电极在硝酸盐去除过程中发挥了重要的作用,而添加的金属元素又在电极制作过程中发挥了重要的作用,Cu和Zn是最合适的元素搭配,因此制作出的Cu-Zn-TiO₂多金属纳米电极对硝酸盐有最佳的去除效率。

4 结语

电化学法去除地下水中硝酸盐的研究已经进行了多年,人们对于电极材料的研究也经历了从单质电极到合金电极再到纳米电极的过程,研究方向也从之前的阴极材料扩展到了阳极材料。纵观电极发展的历史过程,可以看到新型多金属纳米电极对硝酸盐的去除效果最好,因此多金属纳米电极将是未来一段时间研究的热点和趋势。

参考文献

- [1] 邢林.去除地下水中硝酸盐的方法研究[D].合肥:合肥工业大学,2007.
- [2] 张燕.催化还原去除地下水中硝酸盐的研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [3] 沈梦蔚.地下水硝酸盐去除方法的研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [4] 吴雨华.欧美国家地下水硝酸盐污染防治研究进展[J].中国农学通报,2011,27(8):284-290.
- [5] 金赞芳.城市(杭州)地下水污染源解析与修复技术研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [6] 浮海梅,金云霄.浅谈地下水硝酸盐污染[J].地下水,2009,31(3):85-87.

- [7] Ureta-Zanartu S, Yanez C. Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt:Ir alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(11):1725-1731.
- [8] Li H L, Chambers Q, Hobbs D T. Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine modified electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, 18(3):454-458.
- [9] Bouchard D C, Williams M K, Suran Palli R Y. Nitrate contamination of groundwater: sources and potential health effects[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 1992, 84(9):85-90.
- [10] 黄薇薇. 金属颗粒强化的硝酸盐电化学处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [11] 姚松涛. 零价铁法去除地下水中硝酸盐的试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2011.
- [12] 毕晶晶, 彭昌盛, 胥慧真. 地下水硝酸盐污染与治理研究进展综述[J]. *地下水*, 2010, 32(1):97-102.
- [13] Katsounaros I, Dortsiou M, Kyriacou G. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes[J]. *Hazard Mater*, 2009, 171:323-327.
- [14] Keijiro T, Katsuaki S. Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 577(2):303-309.
- [15] Dash B P, Chaudhari S. Electrochemical denitrification of simulated ground water[J]. *Water Research*, 2005, 39:4065-4072.
- [16] Wang Lele, Li Miao, Feng Chuanping, et al. Ti nano electrode fabrication for electrochemical denitrification using Box-Behnken design[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 773(3):13-21.
- [17] Ma Xuejiao, Li Miao, Feng Chuanping, et al. Development and reaction mechanism of efficient nano titanium electrode: reconstructed nanostructure and enhanced nitrate removal efficiency[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 782(4):270-277.
- [18] A C A de Voors, R A van Santen, J A R van Veen. Electrochemical reduction of NO_3^- on palladium/copper electrodes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 154(1/2):203-215.
- [19] Macova Z, Bouzek K. Electrocatalytic activity of copper alloys for NO_3^- reduction in a weakly alkaline solution Part 1: copper-zinc[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35:1203-1211.
- [20] Reyter D. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process[J]. *Hazard Mater*, 2011, 192:507-513.
- [21] Innocenzo G C, Michela C. An electrochemical and XPS study of the electrodeposited bimetallic Pd-Sn oxide films. The electroreduction of nitrate ions in acid medium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 588(1):147-151.
- [22] Kerkeni S, Lamy-Pitara E, Barbier J. Copper-platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite[J]. *Catalysis Today*, 2003, 75(1/2/3/4):35-42.
- [23] Tada K, Shimazu K. Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 577(3):303-309.
- [24] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. *Water Research*, 2006, 40:1431-1441.
- [25] Jeong J, Kim C, Yoon J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection process[J]. *Water Research*, 2009, 43:895-901.
- [26] 李铁龙. 纳米铁及铁钼复合材料的制备与修复地下水基础研究[D]. 天津: 南开大学, 2006.
- [27] 刘雨. 纳米铁的制备及去除水中硝酸盐氮研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [28] Liu Fang, Li Miao, Wang Hao, et al. Fabrication and characterization of a Cu-Zn-TiO₂ nanotube array polymetallic nanoelectrode for electrochemically removing nitrate from groundwater[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14):E421-E427.
- [29] Liu Fang, Li Miao, Wang Hao, et al. Fabrication and characterization of Cu/Ti bilayer nanoelectrode for electrochemical denitrification[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 10:8308-8322.

收稿日期: 2018-01-12

修稿日期: 2018-05-09

(上接第 220 页)

- [33] Belver C, Han C, Rodriguez J J, et al. Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine[J]. *Catalysis Today*, 2016, 280:21-28.
- [34] Hadjiltaief H B. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2016, 315:25-33.
- [35] Hadjiltaief H B, Galvez M E, Zina M B, et al. TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc>.
- [36] Akkari M, Aranda P, Rhaïem H B, et al. ZnO/clay nanoarchitectures: synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 131:131-139.
- [37] 王鹤. Cu/TiO₂/改性凹凸棒石复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [38] 朱鹏飞, 刘梅, 曾静, 等. La-N-TiO₂/硅藻土的制备及光催化降解染料废水性能研究[J]. *非金属材料*, 2013, 36(6):60-62.
- [39] 王艳. 逆负载型 CoO₂/CuO 催化剂与 CuO/CeO₂ 催化剂 CO 优先氧化性能及活性位的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2013.
- [40] 李志林, 孙艳. 负载 CaSO₄/TiO₂ 复合材料的制备及染料废水处理研究[J]. *科学技术与工程*, 2012, 12(15):3792-3796.
- [41] 张莉莉, 吕伏建, 刘建全, 等. 凹凸棒黏土-SnO₂-TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. *应用化学*, 2010, 27(1):63-68.

收稿日期: 2017-04-20

修稿日期: 2017-01-08