

# 饮用水中硝酸根的催化还原研究进展

高文亮 关新新 金瑞彩 陈继新 雷博  
刘智广 章福祥 关乃佳\*

(南开大学天津大学联合研究院,南开大学化学学院新催化材料科学研究所,天津 300071)

**摘要** 由于化肥的过度使用,造成地下水中硝酸盐的污染日益严重。饮用水中高浓度的硝酸盐对人类健康会产生极大的威胁。本文综述了催化还原脱除水中硝酸根的研究进展和现状,并对其发展趋势进行了简单的论述。

**关键词** 饮用水 硝酸盐 催化还原脱但

## Advance in studies of catalytic reduction of nitrate in drinking water

Gao Wenliang Guan Xinxin Jin Ruicai Chen Jixin Lei Bo Liu Zhiguang  
Zhang Fuxiang Guan Naijia

(Cooperative Institute of Nankai University and Tianjin University, Institute of  
New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** In recent years, the pollution of nitrate becomes more and more serious because of the overuse of chemical fertilizer. High concentration of nitrate in drinking water is dangerous to human health. This paper reviews the development of catalytic nitrate reduction in drinking water, focusing on the photocatalytic and heterogeneous catalytic process, and discussion about the trend of catalytic denitrification in the future.

**Key words** drinking water; nitrate; catalytic denitrification

近年来,随着世界工业和农业的发展,作为饮用水主要来源的地表水中的硝酸盐浓度在不断的增加,并且有日益恶化的趋势<sup>[1]</sup>。饮用水中高浓度的硝酸盐归因于人们直接或间接过量使用了含氮的物质。虽然硝酸盐本身对人体没有危害,但硝酸盐摄入人体后在还原性细菌的作用下部分被还原成亚硝酸盐。亚硝酸盐容易与血液中的血红蛋白反应形成高铁血红蛋白,从而影响血液对氧的传输能力。婴儿对硝酸盐的潜在毒性比少年儿童和成年人更为敏感,尤其是6个月以下的婴儿。此外还发现,亚硝酸盐在胃中能和氨氮结合形成亚硝胺和亚硝酰氨,它们都是高度致癌物质,也是能造成畸胎和引发诱变的物质<sup>[2]</sup>。鉴于硝酸盐的危害,全世界的环境机构都为饮用水中硝酸盐氮的含量限定了最高允许浓度。美国环保局规定饮用水中硝酸盐氮的最高浓度不许超过10 mg/L(以N/L表示);欧盟规定饮用水中硝酸盐氮的最高浓度不得超过11.3 mg/L(N/L)。随着水资源日益紧张,再加上我国的不少地区硝酸盐的污染问题已相当严重,消除水中硝酸盐的污染是一项颇具挑战性而又急迫的任务。

硝酸盐在水中的高溶解度和特别稳定的性质使

得它很难用普通的水处理方法加以去除。近年来发展了多种高级水处理脱氮技术,如物理化学方法和生物脱氮法,相关综述请参阅有关的文献<sup>[3,4]</sup>。本文将重点介绍近年来兴起的催化还原脱氮方法的进展情况,它包括光催化还原和多相催化还原2种方法。

## 1 催化还原硝酸根的研究现状

光催化还原饮用水中的硝酸根是近年来一种新兴的有效脱氮的方法<sup>[5]</sup>。常用的光催化剂和空穴清除剂如表1所示。

### 1.1 不加空穴清除剂

1987年,Kudo等<sup>[6]</sup>首先报道了在不加还原剂的情况下光催化还原硝酸根的研究。他们采用光沉积方法合成了Pt/TiO<sub>2</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub>和Rh/TiO<sub>2</sub>贵金属

基金项目:教育部南开大学、天津大学科技合作基金项目;国家自然科学基金重点基金(20233030)

收稿日期:2003-04-08

作者简介:高文亮(1973~),男,博士研究生,主要从事环保催化方面的研究工作。E-mail:gaoler73@hotmail.com

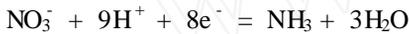
表1 光催化还原硝酸根常用的催化剂和空穴清除剂

Table 1 Commonly used catalysts and hole scavengers in photocatalytic reduction of nitrate ions

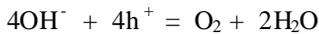
本征半导体	TiO <sub>2</sub> <sup>[5-7,9,13,14,16-18,20]</sup> 、K <sub>2</sub> NbO <sub>17</sub> <sup>[51]</sup> 、In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[51]</sup> 、WO <sub>3</sub> <sup>[51]</sup> 、SrTiO <sub>3</sub> <sup>[5,16]</sup> 、CdS <sup>[11,15,16]</sup> 、ZnO <sup>[12]</sup> 、ZrO <sub>2</sub> <sup>[12]</sup> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[12]</sup> 、ZnS <sup>[19]</sup>
空穴清除剂	草酸 <sup>[9,18]</sup> 、亚硫酸盐 <sup>[11,12,16,19]</sup> 、甲醇 <sup>[3]</sup> 、乙醇 <sup>[13]</sup> 、EDTA <sup>[13]</sup> 、甲酸 <sup>[17]</sup> 、腐殖酸 <sup>[17]</sup>
均相光催化剂	[Ni(teta)] <sup>2+</sup> <sup>[8]</sup> 、[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> <sup>[8]</sup>

负载催化剂,并且利用水在这种催化剂上分解所产生的微量氢来还原水中的硝酸根。在紫外光的照射下,作者认为产生了如下的反应机理:

在金属 Pt 上:



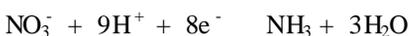
在 TiO<sub>2</sub> 上:



随后在 1992 年,他们又报道了<sup>[5]</sup>在一些本征半导体和金属修饰的半导体如 TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 上将硝酸根和亚硝酸根光催化还原为氨的研究。实验结果表明,贵金属 Pt 负载的催化剂对硝酸根的光催化还原具有最好的活性。催化剂上金属的表面对于氨的生成有利,而金属氧化物的表面则有利于亚硝酸根的生成;同时,溶液的 pH 值对反应的产物也有很大的影响。在酸性溶液中,氨是主要产物;而在碱性溶液中,亚硝酸根是主要产物。

1995 年,Ranjit 等<sup>[7]</sup>报道了在 Ru/TiO<sub>2</sub> 催化剂体系上光催化还原硝酸根为氨的研究,他们认为,由于贵金属 Ru 有很高的电子亲合势,因此能提高激发子的寿命,从而减少了电荷载流子的再结合。同时,因为它能促进氢的离解吸附,所以它又是一个好的加氢催化剂。根据实验结果,他们提出了如下反应机理(图 1):

金属 Ru 上(还原反应):



半导体 TiO<sub>2</sub> 上(氧化反应):



Premkumar 等<sup>[8]</sup>报道了在碱性溶液中,用 Nafion 树脂固定的[Ni(teta)]<sup>2+</sup>(teta = 5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环四葵烷)和酞菁 Ru[(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 催化剂在可见光的照射下对亚硝酸根的光化学还原研究。虽然还原效果不理想,但这为利

用太阳能进行脱氮研究开辟了一条新途径。

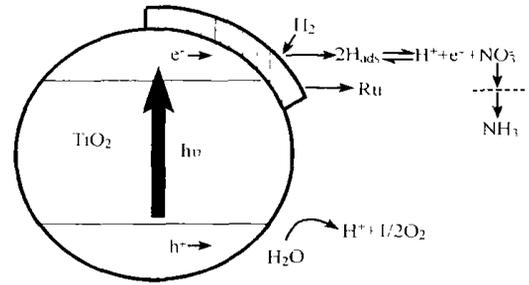


图1 光催化还原硝酸根为氨的示意图

Fig. 1 The scheme of photocatalytic nitrate reduction into ammonium

## 1.2 加空穴清除剂

由于光分解水产生的吸附氢 H<sub>ads</sub> 很有限,所以在反应体系中不加入还原剂的情况下,反应的量子产率一般都不高。为了提高反应的活性,许多作者采用了在反应体系中加入还原剂来促进反应的进行。

1998 年,Li 等<sup>[9]</sup>以草酸作空穴清除剂,研究了 TiO<sub>2</sub> 水悬浮体系中光催化还原硝酸根为氨的反应,作者认为,硝酸根在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附是加速该光催化还原反应的重要因素。随后<sup>[10]</sup>,他们又采用甲酸作为空穴清除剂后发现,相比于草酸,甲酸加速硝酸根的还原效应更显著。

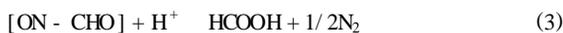
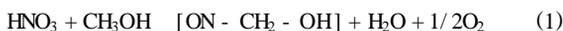
1995 年,Ranjit 等<sup>[11]</sup>用硫化钠和亚硫酸钠作为还原剂,研究了 ZnS 负载贵金属催化剂体系上光催化还原亚硝酸根为氨的反应。ZnS 是一种具有较大的禁带宽度(3.66 eV),并且容易发生光腐蚀作用的半导体。但他们发现,通过在反应体系中加入还原剂可以提高半导体的抗腐蚀能力。在 1996 年,有人<sup>[12]</sup>报道了在一些氧化物半导体如 ZnO、ZrO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上对硝酸根和亚硝酸根的光催化还原研究。实验表明,金属的负载对还原反应是必需的。在 1997 年,他们<sup>[13]</sup>又报道了在甲醇、乙醇和 EDTA 等空穴清除剂存在下,TiO<sub>2</sub> 负载贵金属催化剂体系对硝酸根的光催化还原研究,研究表明,催化剂的光催化活性同贵金属对氢气的超电势有关。同年,他们<sup>[14]</sup>又把多价金属 Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 对 TiO<sub>2</sub> 进行了掺杂;紫外-可见漫发射光谱表明,相比于 TiO<sub>2</sub>,掺杂使催化剂的吸收峰发生了红移,并且随着金属离子掺杂浓度的提高,吸光值也随着增加。同时也发现,催化剂的掺杂也改变了反应物在催化剂表面的吸附平衡,进而提高了反应的光催化活性。

Korgel 等<sup>[15]</sup>以 CdS 纳晶为光催化剂,以甲酸盐为空穴清除剂的条件下,研究了催化剂颗粒大小对光催化还原硝酸根速率的影响。研究表明,硝酸根的氧化还原性能强烈地依赖于催化剂表观粒径的大小;由于量子限域效应使得电子的还原电势更负,因而使得硝酸根在中性的环境下就可以得到还原。作者对半导体纳晶表面进行基团修饰后证明,半导体表面的吸附性质对硝酸根的还原也具有很大的影响,以氨基为末端基团修饰的 CdS 半导体的光催化还原活性远远大于与以羧基为末端基团修饰的 CdS 半导体。

Halmann 等<sup>[16]</sup>以可见光代替紫外光为光源,以硫化物和亚硫酸根为还原剂,研究了在多种半导体悬浮液中光催化还原亚硝酸根为氨的过程。但本实验反应时间很长(42 h),量子产率很低,光催化活性很低。

腐殖酸是一种碱性可溶的土壤成分,据报道可以在 UV-Vis 照射下可以产生许多活性的物种,例如单线态的氧、超氧离子、羟基自由基和溶剂化的电子。Bems 等<sup>[17]</sup>利用腐殖酸光照后产生的溶剂化的电子做还原剂进行了光催化还原水中硝酸根的研究,硝酸根的转化率在 76 h 后达到 32%,并且反应中有比较少的亚硝酸根生成。这个实验的缺点仍然是反应时间过于偏长,反应活性低,实践中难以推广。

Mori 等<sup>[21]</sup>研究了在紫外光照射下,以甲醇为还原剂,Hollandite 化合物  $K_xCa_xSn_{8-x}O_{16}$  ( $x = 1.8$ ) 为光催化剂时光催化还原硝酸根的过程。根据在线质谱和 FT-IR 检测的结果,作者提出下列反应机理:



尽管报道中指出有中间产物  $[ON-CH_2-OH]$  和  $[ON-CHO]$  的生成,但其他类似报告很少发现反应中有此类物质的生成,所以实验结果还有待进一步的考证。

Tawkaew 等<sup>[22]</sup>合成了  $TiO_2$  和  $H_4Nb_6O_{17}$  纳米复合物并验证了催化剂对硝酸根的光催化还原的研究。在甲醇的水溶液中,氢气产生的活性顺序是:  $Pt/TiO_2-H_4Nb_6O_{17} > Pt/H_4Nb_6O_{17} > Pt/TiO_2 > TiO_2-H_4Nb_6O_{17} > H_4Nb_6O_{17} > TiO_2$ , 然而,仅仅  $H_4Nb_6O_{17}$  和  $TiO_2$  2 种催化剂表现出一定的催化还原活性。随后,他们<sup>[23]</sup>又通过离子交换的方法合成了层状化合

物如  $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $H_4Ti_4O_9$  与 CdS 纳米复合物,并在可见光的照射下探讨了光催化还原硝酸根的过程。与单纯的 CdS 和  $H_4Nb_6O_{17}$ 、 $H_4Ti_4O_9$  相比,纳米复合物表现出了较高的光催化活性。

## 2 多相催化还原硝酸根的研究现状

多相催化还原硝酸根是一种经济可行的脱氮方法,它首先由 H9 rold 等在 1993 年提出<sup>[24]</sup>。实验表明,硝酸根仅仅能在双金属催化剂上被还原,在氢气作为还原剂的情况下,硝酸根被还原为主要的理想产物  $N_2$  和副产物  $NH_4^+$ ,其反应原理如图 2 所示。

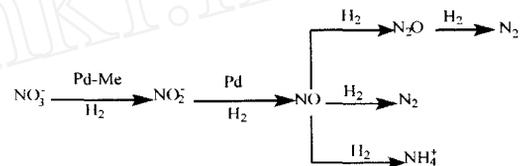


图 2 硝酸根催化还原示意图

Fig. 2 The diagram of catalytic nitrate reduction

研究发现<sup>[26~29]</sup>,Pd-Cu 双金属催化剂的活性和选择性在很大程度上依赖于催化剂的制备条件,同时发现<sup>[24,25,29,30]</sup>Pd-Cu 双金属催化剂的催化特性对 2 种金属的比例特别敏感,硝酸根还原的活性和选择性在特定的比例具有最高的活性和选择性。

近来,2 种新型的催化剂 Pd-Sn/  $-Al_2O_3$  和 Pd-In/  $-Al_2O_3$  被用作硝酸根催化还原的催化剂<sup>[31]</sup>。相比于 Pd-Cu/  $-Al_2O_3$  催化剂,这 2 种催化剂还原硝酸根的活性有所下降,但是对于反应的选择性来说,这 2 种催化剂在很大程度上降低了副产物氨的产率,从而大大提高了氮气的选择性<sup>[32,33]</sup>。随后,Pr üse 等在反应中使用甲酸代替氢气作还原剂。相比于氢气,用甲酸作还原剂具有原位缓冲的优点:为了保持溶液的电中性,反应中生成的氢氧根离子可以在催化剂表面被甲酸分解所产生的  $CO_2$  所中和,因此,这种原位缓冲效应可以降低催化剂表面引起催化剂活性和选择性下降的 pH 梯度。然而这种方法也有一个明显的缺点就是在饮用水中引入了有害的甲酸,这在实际应用中是不允许的。

在用氢气作还原剂还原硝酸根和亚硝酸根的过程中,一个主要的缺点是随着反应的进行,溶液的 pH 值随着上升,由此导致反应的活性或选择性下降。近年来出现许多解决这个问题方法,一种方法是使用能降低载体孔内物质扩散限制的载体材

料,例如使用膜<sup>[30,31,34]</sup>、结构膜<sup>[35]</sup>以及布纤维<sup>[36]</sup>。另一种方法是使用能产生酸性位的金属负载的离子交换剂作为载体<sup>[37]</sup>。但这些努力都不是很有效。目前有研究报道,使用 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的混合物来进行硝酸根的催化还原,其中氢气作为还原剂,而 CO<sub>2</sub> 则作为反应溶液的缓冲剂。这种方法在一定程度上解决了反应活性和选择性低的缺点,但其还原效果低于使用甲酸作还原剂。然而,为了避免二次污染,在早期的实验性研究<sup>[38]</sup>和目前大规模的应用研究<sup>[39]</sup>基本上都使用氢气作为还原剂。

除了由于催化剂表面 pH 梯度引发的选择性问题上,目前在水处理过程中要面临的另一个问题是水中的其他成分对反应选择性的影响。到目前为止,仅有很少的文章论及这种效应<sup>[28,32,38,39]</sup>,目前有研究<sup>[38]</sup>把 2 个脱氮过程——离子交换法和催化还原法结合起来避免这个问题。

相比于饮用水中催化还原硝酸根的技术因素,有关于硝酸根还原的动力学研究、催化剂的表征研究和关于硝酸盐根化机理研究还比较少。

有关脱除硝酸根和亚硝酸根的动力学研究数据主要集中在使用粉末状 Pd/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd-Cu/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上。Pintar 等<sup>[40,41]</sup>提出了基于 Langmuir-Hinshelwood 模型导出的速率方程阐述了上述过程。这种方法得出的模拟方程与实验数据比较吻合。Wan 等<sup>[42]</sup>根据催化剂表面发生的一些基本步骤提出了一个比较详细的机理,并提出了一系列方程去模拟一个整体式反应器中硝酸根的还原过程。Fergg 等<sup>[43]</sup>用 Monte Carlo 模拟对水溶液中硝酸根的扩散进行了模拟,并进行了相关的分子动力学计算。

为了得到 PdCu 双金属催化剂上金属颗粒的大小和晶相结构的信息,进而得到有关的反应机理,相关的实验方法<sup>[44,45]</sup>,如 SEM、XRD、EDX、AES、EXAFS、TPR、XPS 和 FT-IR 被用来对催化剂进行了表征。这些表征方法都得出了这样的结论:在金属 Pd 和金属 Cu 之间产生强的相互作用,并且有可能生成了 PdCu 合金。Ilinitich 等<sup>[46]</sup>用二次离子质谱(SIMS)对 PdCu/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行了表征,并提出了详细的反应机理。

### 3 展望

尽管近年来饮用水中催化还原硝酸根取得了一定的进展,但是与实际应用还有一定的距离。对于光催化方法,空穴清除剂的存在与否对反应的活性

具有决定性的影响。虽然不加空穴清除剂符合其应用要求,但其活性很低;加入空穴清除剂虽然极大地提高了还原活性,但又造成了二次污染。所以开发研制能原位产生还原活性位的光催化剂是急需解决的问题。多相催化方法存在以下几个亟需解决的问题:首先是催化还原反应所需要的操作条件比较严格,反应的活性和选择性对溶液的 pH 值和温度比较敏感;其次是现在的脱硝研究仅限于实验室阶段,催化剂的固定分离以及反应的动力学因素还需要考虑;最后就是由于反应中要用贵金属 Pd 或 Pt 做催化剂,所以反应的运营成本比较高。尽管催化还原硝酸根存在着诸多缺点,但催化还原方法毕竟是一种有发展前景的新兴的脱氮技术,它所具有快速的处理过程、不改变饮用水的原成分以及不产生二次污染的优点是其他方法所无法比拟的。结合各种脱氮方法,尤其是把催化方法和生物脱氮法结合起来进行氮的脱除颇值得关注。

### 参考文献

- [1] L. W. Canter. Nitrates in Groundwater. Boca Raton: CRC Press, 1997
- [2] World Health Organization (ED.). Health hazards from nitrates in drinking water. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 1985
- [3] A. Kapoor, et al. Nitrate removal from drinking water-review. J. Envir. Engrg., 1997, 123: 371 ~ 380
- [4] J. C. Fanning, et al. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 199: 159 ~ 179
- [5] A. Kudo, et al. Reduction of nitrate ions into nitrite and ammonia over some photocatalysts. J. Catal., 1992, 135: 300 ~ 303
- [6] A. Kudo, et al. Photocatalytic reduction of NO<sub>3</sub> to form NH<sub>3</sub> over Pt-TiO<sub>2</sub>. Chem. Lett., 1987, 1019 ~ 1022
- [7] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts. J. Photochem. Photobiol. A, 1995, 89: 67 ~ 68
- [8] J. R. Premkumar, et al. Photochemical reduction of nitrite to ammonia at a solid phase photoredox system. Chem. Commun., 1998, 1195 ~ 1196
- [9] Y. Li, et al. Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO<sub>2</sub> by oxalic acid. J. Photochem. Photobiol. A, 1998, 112: 255 ~ 259
- [10] 李越湘,彭绍琴,戴超,等. 甲酸存在下硝酸根在二氧化钛表面光催化还原为氨. 催化学报, 1999, 20: 378 ~ 380
- [11] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrite on CdS. J. Photochem. Photobiol. A, 1995, 86: 185 ~ 189
- [12] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over oxide (ZnO, ZrO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) semiconductors. Indian J. Chem., 1996, 35A: 177 ~ 181

- [13] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 108: 73 ~ 78
- [14] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 107: 215 ~ 220
- [15] B. A. Korgel, et al. Quantum confinement effect enable photocatalyzed nitrate reduction at neutral pH using CdS nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101: 5010 ~ 5017
- [16] M. Halmann, et al. Nitrite ion reduction to ammonia in illuminated aqueous suspension of powdered semiconductors in alkaline solutions. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 455 ~ 457
- [17] B. Bems, et al. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids. *Appl. Catal. B*, **1999**, 20: 155 ~ 163
- [18] H. Kominami, et al. Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium (IV) oxide particles in the presence of oxalic acid. *Catal. Lett.*, **2001**, 76: 31 ~ 34
- [19] K. T. Ranjit, et al. Photocatalytic reduction of nitrate on ZnS. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, 85: 55 ~ 59
- [20] M. Penpolcharoen, et al. Degradation of sucrose and nitrate over titania coated nano-hematite photocatalysts. *J. Nanoparticle Research*, **2001**, 3: 289 ~ 299
- [21] T. Mori, et al. Reduction decomposition of nitrates ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst. *Appl. Catal. B*, **1999**, 23: 283 ~ 289
- [22] S. Tawkaew, et al. Photoreduction of nitrate ion and photoevolution of hydrogen on unsupported TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> pillared H<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nanocomposites. *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3: 855 ~ 859
- [23] S. Tawkaew, et al. Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation. *Colloids and Surface, A*, **2001**, 179: 139 ~ 144
- [24] S. Hørd, et al. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Environ. Technol.*, **1993**, 14: 931 ~ 937
- [25] S. Hørd, et al. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today*, **1993**, 17: 21 ~ 30
- [26] A. Pintar, et al. Catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Slovenica*, **1995**, 42: 431 ~ 450
- [27] G. Strukul, et al. Sol-gel palladium catalysts for nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today*, **1996**, 27: 209 ~ 214
- [28] A. Pintar, et al. Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *J. Catal.*, **1998**, 174: 72 ~ 87
- [29] F. Deganello, et al. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, 24: 265 ~ 273
- [30] O. M. Ilinitch, et al. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: Operational principles and catalytic performance. *Catal. Today*, **2000**, 56: 137 ~ 145
- [31] G. Strukul, et al. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: From powder to membranes. *Catal. Today*, **2000**, 55: 139 ~ 149
- [32] U. Průse, et al. Improving the catalytic nitrate reduction. *Catal. Today*, **2000**, 55: 79 ~ 90
- [33] J. Daum, et al. Kinetic investigation of the catalytic nitrate reduction: Construction of the test reactor system. *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, 22: 199 ~ 201
- [34] K. Lütke, et al. Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes. *J. Membr. Sci.*, **1998**, 151: 3 ~ 11
- [35] K. Daub, et al. Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54: 1577 ~ 1582
- [36] Y. Matatov-Meytal, et al. Cloth catalysts in water denitrification: Pd on glass fibers. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, 27: 127 ~ 132
- [37] D. Gašparovicová, et al. Catalytic membrane in denitrification of water: A means to facilitate intraporous diffusion of reactants. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, 64: 502 ~ 508
- [38] A.J. Lecloux, et al. Chemical, biological and physical constraints in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catal. Today*, **1999**, 53: 23 ~ 34
- [39] A. Pintar, et al. Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors. *Catal. Today*, **1999**, 53: 35 ~ 50
- [40] A. Pintar, et al. Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1996**, 11: 81 ~ 98
- [41] A. Pintar, et al. Catalytic liquid-phase nitrite reduction: Kinetics and catalyst deactivation. *AIChE J.*, **1998**, 44: 2280 ~ 2292
- [42] J. Wron, et al. Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49: 5763 ~ 5773
- [43] F. Fergg, et al. Molecular dynamics calculations and monte carlo simulation of diffusivities in aqueous system application to nitrate reduction on bimetal catalyst immobilized in poly(vinyl alcohol)-hydrogel. *Computers Chem. Eng. Suppl.*, **1998**, 22: 611 ~ 614
- [44] J. Batista, et al. Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements. *Catal. Lett.*, **1997**, 43: 79 ~ 84
- [45] J. Batista, et al. XPS and TPR examinations of  $\gamma$ -alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. A*, **2001**, 206: 113 ~ 124
- [46] O. M. Ilinitch, et al. Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: Investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 158: 237 ~ 249