

水中亚硝酸盐净化处理研究进展

杨家澍¹, 王留成², 李国顺¹, 徐海升²

(1. 郑州市供水节水办公室, 河南 郑州 450052 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 水中亚硝酸盐对人及动物有多方面的危害, 离子交换、反渗透、电渗析、生物及反硝化、化学和化学催化硝化都可以从水中去除亚硝酸盐, 这些方法各有优缺点。离子交换法是将亚硝酸盐集中于介质或废液中, 易造成二次污染; 生物法具有高效低耗的特点, 但投资大; 化学还原法尽管可以将亚硝酸盐还原为无害的氮气, 但其反应需要在较高温度下进行, 效率较低。对于含量较低、处理量较少的地下深水中亚硝酸盐的处理, 化学氧化法具有设备简单、处理费用低的优点。

关键词: 亚硝酸盐; 水; 净化处理

中图分类号: X 523 **文献标识码:** A

随着工农业的迅速发展, 目前许多国家的地下水已受到亚硝酸盐的污染, 并且有日益恶化的趋势, 大部分地区已造成了一定的危害^[1~4]。早在 60 年代初期, 我国北方一些地区, 如辽宁、吉林、河北等省(尤其以地下水供水) 的部分地区, 曾经有过有关“ 地下肥水 ” 问题的报道, 所谓“ 地下肥水 ” 也就是亚硝酸盐污染的地下水。根据 1978 年以来对近 50 个城市的调查^[5], 发现有 21 个城市的地下水受到硝酸盐的污染, 其中污染严重的有 10 个城市。郑州市供水节水办公室 2000 年 6 月依据“ 饮用天然矿泉水国家标准 ”^[6] 对郑州市 62 口地下深水井抽查的结果发现^[7], 其中有 21 口井水的亚硝酸盐超标, 占 34%, 个别井中亚硝酸根的含量高达 0.25 mg/L, 超标 50 倍。所以亚硝酸盐已日益成为地下水中的一个主要污染物质, 也是城市供水中的一个突出而又急需解决的问题。

1 地下水中亚硝酸盐污染的危害^[8]

水中亚硝酸盐污染对环境及生物的影响已经得到人们的共识, 不管是对人类本身, 还是对动物、植物都能造成直接或间接的危害。

1.1 对人体健康的危害

含高浓度亚硝酸盐的地下水被人饮用后, 可使人体血液中的二价铁氧化为三价铁, 结果血红蛋白就转变成成为高铁或变性血红蛋白, 从而丧失

了携带氧的能力, 使人和动物体因缺氧而患高铁(即变性) 血红蛋白症, 导致智力低下, 严重的可导致死亡。1945 年以来, 世界各国发现和报告了约 3000 例吃了该类水而患变性血红蛋白症, 从而引起许多中毒的病例。据报道^[5], 亚硝酸盐氮对人的致死量为 22 ~ 33 mg/kg 体重。

水中亚硝酸盐还有使人体发生致癌的危险, 亚硝酸盐在食物中、水中与二级胺、酰胺或类似氮氧化合物发生反应, 形成直接致癌的亚硝基化合物(如亚硝胺等)。这种反应在人和哺乳动物的胃中更有利于进行, 尤其在酸性溶液中, 特别是在吃饭以后, 胃内 pH 值在 1 ~ 5 时更容易致癌。亚硝胺的种类目前已发现有一百种以上, 对 100 种以上的亚硝基化合物进行的致癌试验发现, 大约 75% ~ 80% 的亚硝基化合物可在动物中引起癌症。在我国部分城市如沈阳市的研究已初步证实, 亚硝酸盐与癌症有明显的正相关性。

由于亚硝酸盐能引起身体细胞中氧的供应减低, 人体长期摄取亚硝酸盐, 会造成智力下降, 儿童长期饮用亚硝酸盐含量高的水, 则听觉和视觉的条件反射都会比较迟钝。

1.2 对家畜等动物的危害

饲料作物从土壤与水中吸收并积累大量亚硝酸盐后, 在适当的条件下, 能释放出有毒的二氧化氮等气体, 浓度高时可以毒死家畜。牲畜食用含大

量亚硝酸盐的饲料并被吸收后,可干扰血液中氧的循环,使牲畜发生疾病,重者可以致死。据报道^[5],亚硝酸盐氮对牛、羊、猪、兔、狗等家畜的致死量为 6~34 mg/kg 体重。

1.3 对作物的危害

作物从井灌水中吸收过量的亚硝酸盐后,会引起各种病虫害,并影响作物的质量。过量的氮会降低粮食中氨基酸的含量和蛋白质的质量,从而影响人体健康。引用大量该类水灌溉菜田,会使蔬菜中亚硝酸盐增高,人食用后就会引起中毒。

2 研究意义

开展对地下水亚硝酸盐污染的范围、程度与深度、污染物的来源、污染的原因、途径和机制的研究,尤其是研究地下水亚硝酸盐污染的处理方法及防治措施,具有很大的实际意义。

(1) 保护饮用水源,预防因亚硝酸盐污染而引起的各种疾病,如高铁血红蛋白症、癌症等。

(2) 保护农牧业用水源,预防牲畜类亚硝酸盐中毒,增加作物抗灾、抗虫能力,提高农作物、蔬菜、瓜果的质量与品级,保证人们的食用安全。

3 地下水亚硝酸盐污染的主要因素^[9~11]

地下水亚硝酸盐污染是一个很复杂的有机、生物-化学的反应过程,它与有机氮化物、土壤性质、细菌微生物、氧气、水份、地下水位深度、流速、补给与排泄有关,综合近几年来国内外有关部门和专家的研究成果及有关报道,地下水亚硝酸盐污染的主要因素归纳起来大致有以下几种。

3.1 居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染

很多历史悠久的城镇,自古以来缺乏卫生设施,大量的居民生活污水、垃圾与粪便随意排放和堆积,尤其是有些城镇长期以来采用渗井和化粪池排放居民生活污水与粪便,并通过渗井与化粪池流入地下,分解产生氨基酸,经氨化作用形成氨,再经亚硝酸盐细菌作用转化为亚硝酸盐渗入地下,污染土壤、浅层水和深层地下水。

3.2 化肥污染

人工化学肥料即氮肥是地下水亚硝酸盐污染的重要来源,氮肥包括碳酸氢铵、硫酸氢铵、硝酸氢铵、氨水、尿素、硝酸钾、硝酸钠和硝酸钙等。农田施用氮肥虽然使世界粮食产量至少增加了 40%,但由于农作物和施肥技术的不同,氮肥利用率只有 25%~85%,其余的均流失到水、土壤、大气等环境中。据国外研究,流入河、湖中的氮有

55%~60% 来源于化肥。

3.3 工业污染源

由于现代工业的发展,特别是食品、皮革、造纸等轻工业均排出含大量有机物的废水、废渣,它们为亚硝酸盐的形成提供了充裕的物质条件。不仅如此,其它的机械、化学等工业每年还使用大量与亚硝酸盐有关的原料,其流失到河湖、土壤、大气与地下水等环境中的数量可占一半以上。

3.4 大气氮氧化合物沉降污染

众所周知,因为煤、石油、天然气、植物等的燃烧也产生了大量的氮氧化合物,通过光化学作用后,形成硝酸盐、亚硝酸盐等沉降下来或随雨水降落到地表、土壤与河流中,最终也能进入到地下水里。

3.5 污水灌溉

目前,我国不少的大中城市郊区都实行了污水灌溉。特别是北方缺水干旱地区,污水灌溉可以节约水资源,解决部分的农田灌溉水源问题。现在全国污灌面积已超过 2.67 万公顷,而且还在逐年扩大。污灌虽然发挥了一定的增产效益,但是污水中含有大量的有机氮化物,它们通过土壤不仅直接污染地下水,而且在土壤微生物参与下,经氨化、亚硝化和硝化作用后,以 NH_4 、有机氮、 NO_2^- 、 NO_3^- 的形式污染地下水。

4 水中亚硝酸盐国内外处理方法概况

国外对亚硝酸盐污染问题重视较早,并开发出了一系列处理工艺。欧洲在 80 年代初期就建立了一些实用的饮用水脱硝厂,美国则关闭了一些污染严重的地下水源井。随着水资源的日益紧张,目前国外对饮用水亚硝酸盐污染问题的研究再次趋热。在我国的不少地区,亚硝酸盐的污染问题已相当严重,但有关研究才刚刚开始。

综合国内外的研究现状,用于水中亚硝酸盐的处理工艺有化学法、生物法及物理法等几大类。化学法包括氧化法和还原法两种,物理法则包括膜分离法和离子交换法等。

4.1 氧化法

氧化法处理水中亚硝酸盐的技术具有设备简单、处理费用低的优点,是目前国际上普遍采用的方法。其原理为:亚硝酸离子中的氮为中间价态,具有被氧化的特性。当介质中的 NO_2^- 遇氧化剂时则会改变氮的价态,发生得失电子的变化而被氧化,最终 NO_2^- 离子会转变为毒性较小甚至无毒的物质。常采用的氧化剂有臭氧、双氧水、次氯酸钠

等一些强氧化剂,用强氧化剂来氧化 NO_2^- 离子使其成为 NO_3^- 离子的优越之处在于反应速度快、氧化效率高。

宋成盈^[12]等人采用臭氧氧化法对地下水中亚硝酸盐进行了处理研究,结果发现,对于含量较低、处理量较少的地下深井水中亚硝酸的处理,该工艺具有设备简单、处理费用低、无二次污染等明显优点,能够适应实际的需求。这主要是因为臭氧具有杀菌力强、反应速度快的特点^[13]。

日本古川电气有限公司进行的研究是用 H_2O_2 来氧化 NO_2^- 。试验采用 HCl 、 HNO_3 或 H_2SO_4 来调节 pH 值为 2~5,反应系统中安装氧化还原电位差计来自动控制 H_2O_2 加入量,称为 H_2O_2 自动滴注法^[14]。

何杰^[15]及 Wang Xingtao^[16]发现采用紫外光辐射能促进 NO_2^- 分解,使 H_2O_2 能有效地氧化 NO_2^- ,使 NO_2^- 氧转化速率加快,产生更好的处理效果。

4.2 还原法

近几年来,有些专家在进行研究时,利用 NO_2^- 在酸性条件下具有氧化性而被还原的特点,考虑使用某种还原剂将 NO_2^- 还原降解为易挥发气体而自动脱离反应体系。但是依据还原剂及反应条件的不同, NO_2^- 可以被还原成 NO 、 N_2O 、 NH_2OH 、 N_2 或 NH_3 ,故选用何种还原剂、反应时间、温度是否合适、pH 值的高低等这些技术问题对 NO_2^- 彻底降解为无毒气体起关键作用。例如最初的研究^[14]是在加热条件下($T > 70^\circ\text{C}$)使用 FeSO_4 来还原 NO_2^- ,按照反应: $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{NO} \uparrow + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$,其还原产物是 NO 气体,从而达到脱除亚硝酸盐的目的。

张秀云^[17]发现铸铁屑对 NO_2^- 有一定的脱除效果,且随铸铁屑量的增加,脱除效果增加。根据标准氧化还原电位可知,在弱酸性条件下,Fe 能将亚硝酸盐转化为 N_2 或氨态氮。

薛丽等^[18]采用铵盐法在 100°C 下对含亚硝酸钠的废水处理 1 h 后,废水中 NO_2^- 含量达到排放标准。该方法的基本原理是用铵盐 NH_4^+ ,使其与水中的 NO_2^- 反应,反应方程式为: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,反应生成的亚硝酸胺不稳定,在 33°C 左右即可发生分解,放出氮气。

1993 年,Hoorold 等人开发了一种催化脱除亚硝酸盐的方法^[19]。氢气在钨钼催化剂和铅(5%)铜(1.25%)¹⁰⁰⁰催化剂的作用下将亚硝酸盐氮

还原成氮气(98%)和氨。该方法可将初始浓度为 100 mg/L 的硝酸根完全脱除。该工艺可在通常地下水的条件下进行(10°C , pH 值为 6~8),并且易于自动化和操作,适于小型水处理。

4.3 膜分离法^[20]

膜分离法包括反渗透和电渗析两种。反渗透膜对硝酸根无选择性,但各种离子的脱除率与其价数成正比。常用的反渗透膜主要是醋酸酯膜,也可使用聚胺酯膜和其它复合膜。反渗透在除去亚硝酸盐的同时也将除去其它的无机盐,因此反渗透法将降低出水的矿化度。电渗析和反渗透的脱硝效率差不多,但电渗析脱硝法只适用于软水。

膜分离法适用于小型供水设施,其缺点是费用高(尤其是电渗析法),产生浓缩废盐水,存在二次污染问题。

4.4 离子交换法^[21]

离子交换法是一种借助于离子交换剂上的离子和水中的离子进行交换而除去水中有害离子的方法。在工业用水的处理中,它占有极重要的位置,用以制取软水或纯水,在工业废水处理中,主要用以回收贵金属离子,也用以放射性废水和有机废水的处理。

采用离子交换法,具有去除率高、可浓缩回收有用物质、操作控制容易等优点。但目前应用范围还受到离子交换剂品种、性能、成本的限制,对预处理要求较高,离子交换剂的再生和再生液的处理有时也是一个难题。

4.5 生化处理法^[22]

传统的生化处理方法主要分为好氧生物处理方法和厌氧生物处理方法两种,并早已在国内外得到广泛的应用,也是目前最有效的处理方法之一,特别是在废水处理方面正起着越来越重要的作用。

厌氧生物处理法,是在无氧的条件下由兼性厌氧菌和专性厌氧菌来降解污染物的方法,主要用来处理有机污染物,已有一百年的历史,但由于与好氧法相比,存在着处理时间长、出水水质差等缺点,从而使其应用受到限制,发展缓慢。

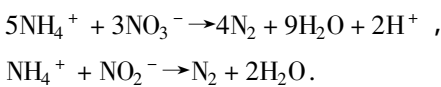
好氧生物处理法主要有活性污泥法和生物膜法两大类。活性污泥法是水体自净的人工强化方法,是一种依靠在曝气池内呈悬浮、流动状态的微生物群体的凝聚、吸附、氧化分解等作用来去除污水中有机物的方法。生物膜法则是在土壤自净的人工强化方法,是一种使微生物群体附着于某些载体的表面上呈膜状,通过与污水接触,生物膜上的

微生物摄取污水中的有机物作为营养并加以代谢,从而使污水得到净化的方法。

由于常规的活性污泥工艺过程硝化作用不完全,反硝化作用几乎不发生,总氮(TKN)的去除率约在 10% ~ 30% 之间^[23]。因此,对于含氮工业废水或不合格饮用水,若采用常规的活性污泥法处理,出水中的有害物质含量很难达标。这就促使人们对传统的活性污泥工艺流程进行改造,以提高其效率。最近的一些研究表明:生物脱氮过程中出现了一些超出人们传统认识的新现象,如硝化过程不仅由自养菌完成,异养菌也可以参与硝化作用^[24],某些微生物在好氧条件下也可以进行反硝化作用^[25],这些现象的发现为水处理工作者设计处理工艺提供了新的理论和思路,并开发出了如下一些实用可行的生物脱氮新工艺。

由荷兰 Delft 技术大学开发的 SHARON 脱氮新工艺^[26](Single Reactor for High Activity Ammonia Removal Over Nitrite),其基本原理为简捷硝化-反硝化,即将氨氮氧化控制在亚硝化阶段。第一步是由亚硝化菌将氨氮转化为亚硝酸盐,亚硝化菌包括亚硝酸盐单胞菌属和亚硝酸盐球菌属。第二步是由硝化菌将亚硝酸盐转化为硝酸盐,硝化菌包括硝酸盐杆菌属、螺旋菌属和球菌属。这类菌利用无机碳化物如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_2 作碳源,从 NH_3 、 NH_4^+ 或 NO_2^- 的氧化反应中获得能量,两步反应均需在有氧条件下进行。生成的 NO_3^- 由反硝化菌在缺氧条件下还原成 N_2 或氮化合物。

1990 年,荷兰 Delft 技术大学 Kluyver 生物技术实验室开发出 ANAMMOX 工艺^[27](Anaerobic Ammonium Oxidation),即在厌氧条件下,以 NO_3^- 或 NO_2^- 为电子受体,将氨转化为 N_2 。最近的研究表明, NO_2^- 是一个关键的电子受体,由于该菌是自养菌,因此不需要添加有机物来维持反硝化,发生的反应可能为:



Hippen 等人报道了一个适用于处理高浓度含氮废水的新工艺(De-ammonification 工艺)。该工艺中涉及到的微生物目前尚不太清楚,工艺的关键是控制供氧。Muller 等人也报道过自氧硝化污泥在非常低的氧压力下(1 kPa 或气相中约有 2.0% 的 O_2)可以产生氮气。当溶解氧压力在 0.3 kPa 时,氮的最大转化率达 58%,该过程还未实现稳定和可行的工艺设计。

另外,近年来科学家也开发出了一些多种处理方法共用的新型水处理工艺,例如生物活性碳法,该方法已被世界上许多国家采用,尤其在西欧,应用更为广泛。应用实践证明,该工艺具有微生物和活性炭的叠加和协同作用,对于亚硝酸盐亦有较好的处理效果。除此之外的生物接触氧化法、投料活性污泥法,均兼有活性污泥法和生物膜法特点,由于它们具有许多优点,因此也受到人们的重视。

5 结束语

由于水中亚硝酸盐对环境及人类的危害已得到人们的共识,其处理技术的研究也必将愈来愈受到人们的重视。综观国内外研究现状,笔者认为这些去除饮用水中 NO_2^- 的方法都或多或少地存在不足之处。

(1) 化学氧化法具有设备简单、处理费用低的优点,但无法将水中的氮彻底去除,对于含量较低、处理量较少的地下深水中亚硝酸盐的处理,该法不失为理想之选。特别是采用高效臭氧氧化法,更具有其不可比拟的优越性。

(2) 化学还原法尽管可将亚硝酸根还原为无害的氮气,但其反应需在较高温度下进行,运行费用较高,效率较低,现有的技术根本无法将亚硝酸盐彻底脱除。

(3) 膜分离、离子交换及其它的物理方法是将亚硝酸盐集中于介质或废液中,而去除的亚硝酸盐又毫无变化地返回环境中,易造成二次污染。另外这些方法对亚硝酸盐不是选择性去除,其它可能需要的物质也被去除,且投资较大。

(4) 虽然生物法具有高效低耗的特点,但其庞大的投资使得该工艺目前仅应用大型的污水处理工程中,对于小型的饮用水处理工程,还没见有文献报道。另外该方法还存在一些其它问题,如生物处理通常较慢且需回流,细菌的存活与生长易受温度和其它因素影响,并且处理过程中还产生大量生物污泥。

(5) 从研究的角度看,许多基本问题尚不够清楚,例如:在动力学研究方面,基本上还停留在半经验的基础上,所建立的动力学模型往往仅针对某个具体的反应,缺乏普遍的指导意义。因此需要加强基础学科的研究,并需要进一步优化现有的工艺和开发的新技术,特别是电化学及化学催化还原亚硝酸盐的工艺应引起关注。

参考文献：

[1] 李京森. 我国主要城市地下水水质问题的主要成因分析及其防治对策[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

[2] 沈工. 对环境水文地质室内试验若干问题的认识[M]. 北京: 科学出版社, 19886.

[3] 傅里伟 程声通. 水污染控制系统规则[M]. 北京: 清华大学出版社, 1985.

[4] 朱琰. 地下水水质发展趋势的评价方法和评价标准[J]. 工程勘察技术, 1995 (1): 38-40.

[5] 朱济成. 关于地下水硝酸盐污染成因的探讨[J]. 北京地质, 1995 (2): 20-25.

[6] GB 8537-1995 饮用天然矿泉水[S].

[7] 郑州市供水节水办公室. 2000 年郑州市城市矿泉水井水质化验单汇总[R]. 郑州: 郑州市供水节水办公室, 2000.

[8] 金速. 辽宁省地下水硝酸盐污染成因分析及其防治对策[J]. 辽宁地质, 1997 (1): 63-69.

[9] 俞锡弟. 城市垃圾系统综合治理分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.

[10] 汪光寿. 城市供水行业 2000 年技术进步发展规划[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993.

[11] 吕忠贵 杨圆. 浅析氮磷化肥的使用利用及对农业生态环境的污染[J]. 农业环境与发展, 1997, 14 (3): 30-34.

[12] 宋成盈 张理盈 杨家澍, 等. 郑州市地下水亚硝酸盐净化处理研究[R]. 郑州: 河南省科学技术委员会, 2001.

[13] 邓南圣 吴峰. 环境化学教程[M]. 武汉大学出版社, 1999.

[14] 宋东红 沈小维. 国外利用氧化还原技术处理含亚硝酸盐工业废水的研究[J]. 国外环境科学技术, 1990 (2): 38-41.

[15] 何杰 刘玉林 谢同风. UV-H₂O₂ 法去除亚硝酸盐氮和氨氮的研究[J]. 环境科学研究, 1999 (1): 15-17.

[16] WANG Xing-tao ZHU He-guang XU Ya-tong. Decolorization of dye wastewater by UV-H₂O₂ Method[J]. 上海环境科学, 1995, 14 (18): 17-20.

[17] 张秀云. 还原法脱除水中亚硝酸盐氮的探索[J]. 矿业科学技术, 1998 (2): 41-42.

[18] 薛丽 孙福军. 铵盐法处理亚硝酸钠废水的探索[J]. 化工劳动保护, 1999 20(11): 400-401.

[19] HOOROLD S, TACKE T, VORLOP K D. Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking water[J]. Environ Tech, 1993 (14): 931-939.

[20] 范彬 曲久辉 刘锁祥, 等. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 44-47.

[21] 德格雷蒙公司. 水处理手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.

[22] 唐受印 汪大. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.

[23] 王建龙. 生物脱氮新工艺及其技术原理[J]. 中国给水排水, 2000 (2): 25-28.

[24] KUENEN J G, ROBERTSON L A. Combined nitrification denitrification process[J]. FEMS Microbiol Rev, 1994, 15 (2): 109-117.

[25] MUNCE E V, LANT P, KELLER J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactor[J]. Wat Res, 1996 (30): 277-284.

[26] MIKE S M JETTEN. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system[J]. Wat Sci Tech, 1997, 35 (9): 171-180.

[27] STRAOU S M. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different configurations[J]. Wat Res, 1997, (31): 1955-1962.

The Development of Treating Nitrite in Water

YANG Jia-shu¹, WANG Liu-cheng², LI Guo-shun¹, XU Hai-sheng²

(1. Zhengzhou Office of Water Supply & Saving, Zhengzhou 450052, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Nitrite in the water endangers to people and animal in several aspects. Several treatments including ion exchange, biological denitrification, reverse osmosis, electrodialysis, chemical and catalytic denitrification can remove nitrite from water with various efficiency. The ion exchange denitrification concentrates nitrite in medium and results in second pollution. The biological denitrification has advantage of high efficiency and low-cost, but with high investment. The chemical reduction can reduce nitrite into N₂, but high reaction temperature is needed. It is thought that the chemical oxidation has advantages of low-cost in treating groundwater containing low nitrite.

Key words : nitrite; water; development; treatment