

水中硝酸盐污染现状、危害及脱除技术

延利军

(山西省阳城县环境保护局环境监测站,山西阳城 048100)

摘要:世界范围内地下水硝酸盐的污染已越来越严重。受硝酸盐污染后的地下水会以直接或间接的方式危害人们的健康,由于硝酸盐会在水体中沉积并不断地累积,硝酸盐会导致婴儿患上高铁血红蛋白症,已经成为世界性的环境问题。随着硝酸盐污染的日益恶化,水体中硝酸盐污染问题不容乐观。根据使用方法的不同,硝酸盐氮常规去除技术大体分为物理方法、生物脱氮法及化学还原法。利用一系列方法将水中的硝酸盐还原为氮气是水中硝酸治理的根本方法。

关键词:水硝酸盐;污染现象;危害;脱除技术

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2013)03-0039-04

1 水中硝酸盐污染现状

很久以来地球上每年的固氮量远远超过通过反硝化释放的氮素量,从而导致硝酸盐氮在地下水中的积累,使自然界的各种水体硝酸盐大大超标。

世界范围内地下水硝酸盐的污染已越来越严重。例如,意大利的 PRIN 研究报告表明国家虽然努力从集约型农业方面减少硝酸盐的排放,但硝酸盐仍然是托斯卡纳地区重要污染物之一,约 35% 的井水硝酸盐浓度都超过 50 mg/L。美国亚拉巴马州两年的地下水调查报告指出该州中部和东北部大部分地区硝酸盐都超过了 63 mg/L,其他地区有的甚至超过了 112 mg/L。德国 50% 的农用井水硝酸盐浓度已经超过 60 mg/L,法国巴黎附近部分地区硝酸盐浓度已经高达 180 mg/L。欧美地区水体硝酸盐超标现象如此严重,亚洲地区也不例外,集约化农业生产地区尤为严重。印度克什米尔地区的地下水调查中,夏季 85% 的水样,冬季 67% 的水样硝酸盐浓度都超过了世界卫生组织的水质标准 (50 mg/L),污染主要来源于氮肥的大量施用。通过采集孟加拉国中、东部地区的地下水和河水水样分析发现,在浅层和深层地下水中硝酸盐浓度分别

为中部最低为 0.10 mg/L、最高为 75.12 mg/L;西部最低为 0.10 mg/L、最高 40.78 mg/L。

我国的情况也不容乐观。在我国广大的农村及市郊,由于硝酸盐易溶于水且无色无味,许多农民长期饮用已被严重污染的井水,并不知道其危害。张维理等通过对我国北方 14 个县市的 69 个调查点的水质监测发现,半数以上超过饮用水硝酸盐的最大允许量,有的甚至高达 300 mg/L^[1]。2005 年、2006 年、2007 年连续 3 年对长春市 77 个地下水井的检测资料显示,“三氮”的检出率都达到 100%。硝酸盐氮和氨氮的超标率都维持在较高水平。王正祥等^[2]对天津地区的 201 个水样进行了硝酸盐污染现状调查研究,结果表明,大部分蔬菜种植区浅层地下水硝酸盐污染状况十分严重。

2 水中硝酸盐污染危害

水中硝酸盐是在有氧环境下,各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合物,亦是含氮有机物经无机化作用最终阶段的分解产物。硝酸盐本身毒性很低,但是它进入人体之后可以被还原为亚硝酸盐,毒性加大,是硝酸盐毒性的 11 倍。亚硝酸盐的主要生物效应就是将正常的血红蛋白氧化为不具有输送氧能力的,从而降低血红蛋白给机体输高铁血红蛋白送氧的能力。当高铁血红蛋白浓度达到正常血红蛋白浓度的 10% 以上时就会成为高铁血红蛋白症(如黄萎症等),出现皮肤紫绀、头

收稿日期:2013-01-12

作者简介:延利军(1972.10-),男,山西省阳城县,汉族,工程师。研究方向:环境监测、环境管理。

晕、恶心、心跳加速、呼吸困难、乏力、腹痛、腹泻等临床症状,更高浓度会引起窒息甚至死亡。婴儿体内的血红蛋白更容易被亚硝酸盐氧化为高铁血红蛋白,而且婴儿体内没有高铁血红蛋白还原酶,所以更容易受到硝酸盐或亚硝酸盐的影响。同时,亚硝酸盐具有抗甲状腺素的作用,即使在碘含量很高的地区,如饮用水中硝酸盐、亚硝酸盐的含量高,同样也会导致地方性甲状腺肿,并且会干扰肌体对维生素 A 的利用,导致维生素 A 缺乏症,水质下降,抑制中心迷走神经,使心动过速。

与此同时,水环境中的硝酸盐和亚硝酸盐在各种含氮有机物(胺、酰胺、尿素、胍、氰胺)的作用下,还可形成化学稳定性、致癌和致突变机制不同的 N-亚硝基胺和亚硝基酰胺的各种 N-亚硝基族化合物。流行病学研究表明 11 个国家的每日硝酸盐摄入量与胃癌死亡率密切相关($r=0.88$),哥伦比亚胃癌高发区的饮水、土壤、蔬菜及居民尿中的硝酸盐氮比低发区高,我国胃癌低发区水源中硝酸盐平均为 5.6 ppm,明显低于高发区的 29.2 ppm ($P<0.02$)。福建省长乐县胃癌高发区水源中硝酸盐达 150.3 ppm。

由于硝酸盐的污染,“肥水井”现象不断增加,作物从井灌水吸附过量的硝酸盐后,在植物体内积累,引起作物的病、虫、害,并影响作物质量,从而影响人体健康。如降低土豆收获和运输时对机械损伤的抵抗力,降低水果和蔬菜的等级,减少香味和冬季耐藏力,同时作物的营养价值也下降了。用含有大量硝酸盐的地下水灌溉菜田,就会使蔬菜如菠菜等中的硝酸盐含量增高,这种蔬菜在长途运输和贮存时,由于硝酸盐还原菌的催化作用,硝酸盐就被还原为亚硝酸盐,人食用后就会引起中毒。

可见,受硝酸盐污染后的地下水会以直接或间接的方式危害人们的健康,所以世界各国对饮用水中硝酸盐的含量都确定了标准值。世界卫生组织规定饮用水中的 $\text{NO}_3^--\text{N}<10\text{ mg/L}$;我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)规定饮用水中的 NO_3^--N 浓度不得超过 10 mg/L。

由于硝酸盐会在水中沉积并不断地累积,所以水体中硝酸盐污染问题不容乐观,必须采取有效措施来控制、防治水体中硝酸盐的污染。

3 脱除水中硝酸盐的主要技术

硝酸盐化学性质稳定,绝大多数硝酸盐均易溶于水,一般的饮用水处理工艺难以将其去除。我国硝酸盐污染严重,为了使水体中硝酸盐浓度达标,近年来,国内许多研究者对硝酸盐污染的修复技术进行了研究,并取得了较好的成果。根据使用方法的的不同,硝酸盐氮常规去除技术大体分为物理方法、生物脱氮法及化学还原法。利用一系列方法将水中的硝酸盐还原为氮气是水中硝酸治理的根本方法。

3.1 物理法脱除水中硝酸盐

物理方法主要有膜分离法(电渗析、反渗透)和离子交换法等。

电渗析是一种较新的膜处理方法,它以直流电场作为驱动力,可将电解质离子组分从水溶液和其他不带电组分中分离出来。在去除水体中硝酸盐过程中,相比于离子交换树脂和反渗透而言,电渗析法具有无需添加化学试剂和高选择性的优点。电渗析过程膜的替换以及电能消耗占整个操作费用的最大部分。反渗透是另一种膜法水处理技术,利用压力使原水通过半透膜,只有水分子能穿过半透膜,其它溶质分子则被截留。反渗透对硝酸根离子无选择性,但各种离子的脱除率与其价数成正比。反渗透和电渗析法主要适用于总溶解性固体含量高的水以及海水淡化,而若用这两种方法处理总溶解性固体含量低的水,其处理费太高。此外,膜分离法对硝酸盐无选择性,能去除所有的无机离子,产生浓缩无机盐废水,存在着废水排放问题。而且水经膜法处理后,其整个成分发生了变化,因此从人类健康、成本费等方面考虑,膜法的实用性较差。

离子交换法由于稳定、快速及其易于自动控制,是物理方法中最普遍的一种去除硝酸盐的工艺,它不受温度的影响,所以在小型或中型处理厂有很大的潜力。离子交换工艺去除水体中硝酸盐的基本原理就是将被污染的原水通过含有强碱阴离子交换树脂的树脂床,硝酸根离子与树脂中的氯离子或者碳酸氢根离子发生交换而被树脂吸附。当树脂交换容量耗尽后,可以用高浓度的氯化钠溶液等对交换树脂进行再生。Samatya 等^[3]采用一种强碱基阴离子交换树脂 Purolite A520E 去除饮用水中的硝酸盐。研究结果表明在最佳的反应条件下,硝酸盐的去除率可以达到 98%。研究还发现当溶液中有浓度很高的竞争离子时,硝酸盐的

去除率会降低。当溶液中氯化物和硫酸盐浓度增加时,硝酸盐的去除率从 98% 分别降到了 85% 和 88%。虽然离子交换工艺发展成熟,但是会形成高浓度的再生盐水,在没有合适的排放水体情况下,会对当地的环境构成严重威胁,必须进一步处理。物理方法所需费用过高,不具有选择性,且只是发生了硝酸盐污染物的转移或浓缩,实际上并没有彻底地去除,所以该方法在应用上受到一定的限制。

3.2 生物法去除水中硝酸盐

众所周知,自然界中水、土壤有一定的自净能力。自然界中存在的某些微生物对污染物有一定的降解作用,但是这个降解过程通常较慢,在实际的水处理过程中难以得到运用。研究表明:在地下水环境中,一定的条件下,存在着反硝化作用。实质是在缺氧状态下硝酸盐氮作为脱氮菌呼吸链的末端电子受体而被还原为 N_2O 或 N_2 的过程。

硝酸盐氮的生物修复技术就是在人为的作用下,强化自然界水体中的反硝化作用,根据进行去除的场所可以分为原位生物脱氮技术和异位生物脱氮技术。

3.3 化学还原法去除水中硝酸盐

化学方法去除地下水中硝酸盐的原理是通过加入还原剂,首先将硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮,继而进一步还原为氮气或氨氮。

3.3.1 活泼金属还原法

活泼金属还原法是以铁、铝、锌等金属单质为还原剂,在碱性环境中将硝酸盐还原为亚硝酸盐或氨氮。铁还原法是目前研究最多的技术。李胜业等^[4]用还原铁粉反应柱去除地下水中的硝酸盐,结果表明: pH 值越低,反应速度越快,初始 pH 值为 2 时,硝酸盐氮去除率可达到 90% 以上。董军等^[5]利用 Fe^0 为还原剂处理被垃圾渗滤液污染的地下水,结果表明总氮从 50 mg/L 降到 10 mg/L 以下。近年来,随着材料技术的发展,纳米铁的应用成为新的研究热点。与普通铁相比,纳米级铁粉具有粒径小,比表面积大,表面能大的特点,在与其它物质的反应中具有较高的活性。李铁龙等^[6]利用微乳液法制备出粒径约 80 nm 的 $\alpha-Fe$ 纳米铁粒子去除硝酸盐氮,在无氧环境中,室温、中性条件下,无需调节 pH 值,振荡反应 30 min,即可获得 90% 以上的脱硝率。由试验得出纳米铁与硝酸盐氮反应的主要产物为氨氮。

活泼金属还原法的主要缺点在于反应的产物

不是以无害的 N_2 为主,并且会产生金属离子、金属氧化物和水合金属氧化物等二次污染,因而对后处理要求较高。

3.3.2 催化还原法

由于金属铁或二价铁等还原硝酸盐的条件难以控制,易产生副产物,所以人们设法从中加入适当的催化剂,减少副产物的产生,近年来出现了催化还原硝酸盐的方法。催化还原法是指以氢气、甲酸等为还原剂,在反应中加入适当的催化剂,以提高反应速度、减少副产物的产生,将硝酸盐还原成氮气。反应历程如下:



在理论上,只要合理选用催化剂和控制反应条件,通过化学催化还原法完全可以将硝酸盐氮全部还原为氮气。Horold 等^[7]用 Pd-Cu 二元金属作催化剂对水样中的硝酸盐氮进行了试验,结果表明:溶液 pH 为 6.5、 NO_3^- 的初始浓度为 100mg/L 时, NO_3^- 离子的转化率可达 100%,同时对氮气的选择性可达 82%,催化剂去除硝酸根的活性为 3.13 mg/(min·g) 比生物反硝化酶的活性高 30 倍以上。由于催化还原过程可以在地下水的水质和水温条件下进行,若以氢气为还原剂不会对被处理水产生二次污染,因此这一工艺原理受到密切关注,并被认为是最有发展前景的饮用水脱硝工艺。对于化学催化还原水中的硝酸根,进一步提高反应速度、控制反应发生的方向是该技术的关键。寻求高效、性能稳定的催化剂,探索环境因素对于催化反应的影响是该领域的研究重点。

催化方法去除硝酸盐技术反应速度快,能适应不同反应条件,易于运行管理。然而该技术的难点是催化剂的活性和选择性的控制,有可能由于氢化作用不完全形成亚硝酸盐,或由于氢化作用过强而形成 $(NH_3、NH_4^+)$ 等副产物,这也正是目前研究的重点和难点。

参考文献

- [1]张维理,田哲旭,张宁,等.我国北方农用氮肥造成地下水硝酸盐污染的调查[J].植物营养与肥料学报,1995,1(2):80-87.
- [2]王正祥,高贤彪,李明悦,潘洁,于彩虹.天津市水体硝酸盐污染调查与空间分布研究[J].农业环境科学学报,2009,28(3):592-596.
- [3]Samatya S, Yuksel U, Arda M, et al. Investigation of selectivity and kinetic behavior of strong-base ion exchange resin Purolite A 520E for nitrate removal from aqueous solution. Separation Science

and Technology, 41(13):2973-2988.

[4]李胜业, 金朝晖, 金晓秋, 等. 还原铁粉反应柱去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1203-1206.

[5]董军, 赵勇胜, 赵晓波, 等. 垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术[J]. 环境科学, 2003, 24(5):151-156.

[6]李铁龙, 刘海水, 金朝晖, 等. 纳米铁去除水中的硝酸盐氮的批试验[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(2):264-268.

[7]Horold 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 .Tehmol. , 1993,14:931-945 2007, 23(11):8-12.

[21] Osama E, Kenji J, Tosao H. VSB2TechnicalUniversity of Ostrava, Czech Republic [M]. Fukuoka: 4th International Workshop on Earth Science and Technology, 2006.

[22]金朝晖, 曹骥, 戴树桂. 地下水原位生物修复技术[J]. 城市环境

与城市生态, 2005, 15(1):10-12.

[23]Aslan S, et al. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter[J]. Journal of Hazardous Material, 2007, (148):253-258.

[24]金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3):512-515.

[25]王海燕, 曲久辉. 电化学氢自养与硫自养集成去除饮用水中的硝酸盐[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6):711-715.

[26] 李胜业, 金朝晖, 金晓秋, 等. 还原铁粉反应柱去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1203-1206.

[27]董军, 赵勇胜, 赵晓波, 等. 垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术[J]. 环境科学, 2003, 24(5):151-156.

[28]李铁龙, 刘海水, 金朝晖, 等. 纳米铁去除水中的硝酸盐氮的批试验[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(2):264-268.

(上接第 32 页)

参考文献

[1]高亮, 周如禄, 徐楚良, 等. 煤种与煤矿矿井水水质特征之间的相关性[J]. 煤矿环境保护, 2004, 18(6):46-48.

[2]曹祖民, 周如禄, 刘雨忠, 等. 矿井水净化及资源化成套技术与装备的开发[J]. 能源环境保护, 2004, 18(1):37-40.

[3]周如禄, 高亮, 陈明智. 煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J]. 煤矿环境保护, 2000, 14(1): 10-12.

[4]郭中权, 王守龙, 朱留生. 煤矿矿井水处理利用实用技术[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(7): 3-5.

[5]郭中权, 冯曦, 李金合, 等. 反渗透技术在高硫酸盐硬度矿井水处理中的应用研究[J]. 煤矿环境保护, 2006, 20(3):25-26.

(上接第 38 页)

4 结语

该煤矿生活污水处理的自控系统, 利用 PLC、组态软件和工控机等设备实现了工艺过程的自动控制, 提高了污水处理系统自动化程度, 降低了工人劳动强度。同时, 通过 PLC、在线溶解氧检测传感器和变频器实现了风机自动变频控制, 确保了处理工艺中溶解氧需要恒定的关键要求。如果进一步利用网络技术, 还可以实现远程联网监控, 以提高污水处理的监控和管理质量。

参考文献

[1]许光泞, 陈国初, 文欣秀, 等. DCS 在污水处理厂中的应用[J]. 上海电机学院学报. 2010(2): 120~124.

[2]魏德江, 周如禄. 煤矿生活污水处理自动控制系统设计[J]. 煤炭科学技术. 2004(7): 38~40.

[3]崔东锋, 周如禄. 煤矿污水处理信息化系统的设计与应用[J]. 自动化技术与应用. 2012(4): 86~87.

[4]崔东锋, 周如禄, 朱留生, 等. 矿井水处理监控系统的设计与应用[J]. 煤矿机电, 2007(5): 19~21.

[5]刘志涛. 潘北煤矿生活污水处理自控系统的设计与实践[J]. 能源环境保护. 2009(12): 34~36.