

# 地下水硝酸盐污染的控制对策及去除技术

张 燕, 陈英旭, 刘宏远

(浙江大学环境工程系, 浙江 杭州, 310029)

**摘 要:** 对地下水中硝酸盐的危害、来源进行了阐述, 并就此提出了相应的修复和去除技术, 比较了各种方法的优缺点, 尤其是对今后的发展方向进行了探讨。

**关键词:** 硝酸盐; 地下水; 去除技术

**中图分类号:** X131      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000 - 0267 (2002) 02 -

## Countermeasure and Removal of Nitrate in Groundwater

ZHAN Yan, CHEN Ying-xu, LIU Hong-yuan

(Department of Environment Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310029)

**Abstract:** Groundwater pollution by nitrate, which is believed to be the most ubiquitous in groundwater, is a widespread environmental problem in many locations in the world. In this paper, the harm and resource of nitrate in groundwater are reviewed. On the basis of this, the methods of control and reduction of nitrate in drinking water are evaluated simultaneously. Moreover, we discussed the nitrate reduction technology development trend in the future.

**Keywords:** nitrate; groundwater; removal technology

### 1 前言

世界上可供人们使用的淡水只有 4.9%, 而其中有 68% 是地下水。地下水是许多人口的重要水源, 甚至是惟一的饮用水源, 随着地表水污染的加重而不适合作为饮用水源, 对地下水的依存程度将不断上升<sup>[1]</sup>。然而, 无论是在工业发达国家还是发展中国家, 由于农村地区大量氮素化肥的施用, 生活污水和含氮工业废水的未达标排放及其渗漏, 固体废弃物的淋滤下渗, 污水的不合理回灌, 以及地下水的超量开采等, 导致地下水中硝酸盐氮浓度呈上升趋势, 成为一个重要的环境问题。

由于地下水硝酸盐的污染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: 美国 EPA 规定了最高极限值为  $10\text{ mg NO}_3^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1\text{ mg NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 欧盟组织提出的允许水平值为:  $5.6\text{ mg NO}_3^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.03\text{ mg NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2 地下水硝酸盐污染的控制对策

地下水污染具有隐蔽性和难以逆转性, 所以对地下水硝酸盐污染的预防应是第一步, 而在控制过程中, 首要的是切断污染源; 第二步才是对已大面积硝酸盐污染的地下水进行治理。对地下水硝酸盐污染的控制主要从以下几个方面考虑:

一是加强对地下水源和污染区的保护和管理。对地下水源进行定期的水质监测, 建立和健全地下水监测网站, 采取有效的技术措施, 加速地下水的运动, 增加水量, 以提高地下水

的自净能力。同时可对地下水进行健康风险评估, 建立地下水源保护区<sup>[1]</sup>。

二是制定相应的标准和对策。切断污染源是防止地下水污染的首要且最为有效的方法, 所以针对污染源可以制定相应的防治措施和政策。例如, 除了控制氮肥用量, 提高氮肥的利用率, 通过政府部门适当的投资, 改变农业地区土地的利用类型, 提高森林与耕地面积之比; 支持农民种植低泄漏的农作物, 改为有机耕种等等<sup>[2]</sup>。

当务之急则是在控制污染源的同时, 对已污染的地下水进行治理。硝酸盐去除技术大体上分为生物、物理化学和化学处理技术。

### 3 地下水硝酸盐的去除技术

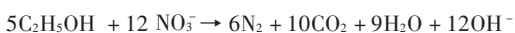
#### 3.1 原位生物脱氮法

原位处理是指利用被污染的场所作为脱氮反应体系净化污染场所的方法, 是一种运行费用低、操作简便的方法, 但必须对地下水的水质情况、水动力系统和有关的水文地质资料有一定的掌握。地下水硝酸盐的原位生物处理在国外早已有所研究, 欧洲、日本等已经实用化, 利用种植相应的植被, 或往地下投加锯末、香蒲植物的茎、叶等<sup>[3]</sup>, 为地下水中硝酸盐的去除提供必需的营养物质(碳源)。原位生物处理方法随着地下水深度的增加, 费用将显著增加, 而且所加基质很难均匀地分布于地下蓄水层中, 控制地下水的水流方向困难, 效果难以控制, 所以只限于某些地质条件较好、地下水污染面积不很大的地区。

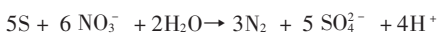
#### 3.2 反应器生物脱氮法

反应器生物脱氮是利用人工的生物反应器强化生物脱氮

的方法,它包括异养菌脱氮法和自养菌脱氮法。异养法需向水体中投加乙醇、醋酸等有机碳源作为反硝化菌的食料,水中的硝酸盐还原成氮气,反应速度快,运转费用较便宜。但由于在反应中伴随着细胞的合成,需考虑繁殖的脱氮菌剩余污泥的处理和过剩的氢供体的残留,所以必须进行后处理。乙醇的脱氮反应可以表示如下:



而自养法是不需要向反应器中投加有机质的方法,利用氢气、还原态硫化物和二氧化碳等无机物作为氢供体,自养菌脱氮法目前主要有硫/石灰石自养反硝化脱氮工艺法<sup>[4]</sup>和生物供氢自养反硝化脱氮法<sup>[5]</sup>。脱氮硫杆菌在无氧及存在硫的情况下,利用硝酸盐作为电子受体进行呼吸,将硝酸盐还原为氮气,作为电子供体的硫被氧化为硫酸盐:



该方法不需添加有机物,硫磺、石灰石损耗少,因而是一种经济、简单的处理工艺。然而,硫/石灰石生物过滤法最大的缺点是产生硫酸盐,及出水中仍残存一定量的微生物,因而此法只适用于硫酸盐浓度低的地下水中硝酸盐的去除。

利用某些氢细菌的反硝化能力同样可以用来去除水中的硝酸盐。



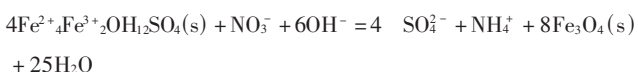
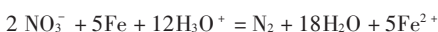
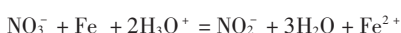
根据氢气的供应方式,分为外部供氢法和内部供氢法(或电解供氢法)两种。生物供氢自养反硝化脱氮法使用纯氢气作为氢供体,剩余污泥少;但微生物的增长速度慢和使用氢气的不安全性等,同时氢气在水中的溶解度很低,约为  $1.6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而为了还原硝酸盐氮  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在理论上需要  $3.6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2$ ,因此要考虑向水中供氢的方法,仅让处理水中的氢饱和并非是很好的脱氮方法。目前该工艺的研究还在进一步开展。

### 3.3 物化方法去除地下水中的硝酸盐

物化方法主要有蒸馏、电渗析、反渗透、离子交换法等<sup>[6]</sup>。但是除离子交换法外都不能用于大规模生产饮用水,而且用物化方法去除饮用水中的硝酸盐所需费用过高,且不具有选择性,去除  $\text{NO}_3^-$  的同时也可能去除了其他对人体有益的元素,效率不高。另外,蒸馏、电渗析、离子交换及反渗透都是将硝酸盐集中于介质或废液中,从地下水去除的硝酸盐又返回到环境中,实际上并没有对其进行彻底地去除,只是发生了硝酸盐污染物的转移或浓缩。所以此法在应用上受到一定的限制。

### 3.4 化学方法还原地下水中的硝酸盐

化学方法是指利用一定的还原剂还原水中的硝酸盐从而去除硝酸盐。目前研究较多的还原剂有金属  $\text{Fe}^{[7]}$ 、二价铁 ( $\text{Fe}^{2+}$ )<sup>[8]</sup> 等。金属  $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  还原硝酸盐反应方程式如下所示:



从上述方程式可以看出,硝酸盐的还原产物可能是  $\text{NO}_2^-$ 、

$\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$ 、 $\text{N}_2$ ,而前两种副产物在饮用水中是不希望出现的。这也正是化学方法难以在去除饮用水硝酸盐领域中得到广泛应用的最大限制条件。

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,将硝酸盐还原成  $\text{N}_2$ ,近年来出现了催化还原硝酸盐的方法<sup>[9]、[10]</sup>。它是利用氢气作为还原剂,金属  $\text{Pd}-\text{Sn}$  或  $\text{Pd}-\text{Cu}$  等催化剂附载于多孔介质上,催化还原水中的硝酸盐。它同生物处理方法一样,能将硝酸盐彻底还原成氮气,从而没有出现其他物化方法中的污染物的环境转移或污染物的浓缩现象。而与生物处理方法不同的是,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。然而催化方法去除硝酸盐技术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  $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$  等副产物。这也正是目前研究的重点和难点。

## 4 小结和讨论

由于生物处理方法需要后续处理工艺,离子交换法和渗透方法的不彻底性及存在二次污染等不足,所以寻求一种既安全又可靠的硝酸盐处理方法应是追求目标。而催化方法去除地下水中硝酸盐则正好具有了这方面的特点,因此寻求良好的催化剂,提高催化剂的活性和对氮气的选择性,控制反应条件,尽量减少副产物的产生等应是今后研究发展的方向。

### 参考文献:

- [1] Nolan B T, et al. Risk of Groundwater of the United States – A National Perspective[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(8): 2 229 – 2 236.
- [2] Brane Maticic. The Impact of Agriculture on Ground Water Quality in Slovenia: Standards and Strategy[J]. *Water Management*, 1999, (40): 235 – 247.
- [3] Louis A Schipper, M Vojvodic – Vukovic. Nitrate removal from ground water and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 14: 269 – 278.
- [4] Flere J M and Tian C Zhang. Nitrate Removal with Sulfur – Limestone Autotrophic Denitrification Processes[J]. *J of Environmental Engineering*, 1999, **125**(8): 721 – 729.
- [5] Kurt M, Dunn I J, and Bourne J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with  $\text{H}_2$  in a fluidized – bed biofilm reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 29: 493 – 501.
- [6] Dorshelmer W T, Drewry C B, Fritsch D P, et al. Removing nitrate from groundwater[J]. *Water / Engineering & Management*, 1997, (12): 20 – 24.
- [7] Seunghye Choe, Yoon – Young Chang, Kyung – Yub Hwang, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zerovalent iron[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1 307 – 1 311.
- [8] Summers D P and Sherwood Chang. Prebiotic ammonia from reduction of nitrate by iron(II) on the early earth[J]. *Nature*, 1993, **365**(14): 630 – 632.
- [9] Albin Pintar, Marko Setinc and Janez Levec. Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions[J]. *J Catalysis*, 1998, 174: 72 – 87.
- [10] Daub K, Emig G, M – J Chollier, et al. Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water[J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, (54): 1 577 – 1 582.