

# The Study on Removal of Nitrate Nitrogen in Processing of Tap Water

Shasha Yao\*, Lianying Wu#

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong  
Email: #wulianying@ouc.edu.cn

Received: Jun. 29<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jul. 24<sup>th</sup>, 2016; published: Jul. 27<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

At present, the removal of nitrate and nitrite in groundwater or tap water is one of the hot and difficult problems. In this paper, the removal method of nitrate nitrogen by Zero Valent Iron is studied and the influencing factors on nitrate removal efficiency such as the reaction time, the add way of acid, the pH value, the additive amount of Zero Valent Iron and the stirring rate are discussed. The results show that the add way of acid significantly influences the effect on the removal of nitrate and nitrite. The mode of continuing to add acid during the reaction has a better effect than only adjust pH in the initial. The lower the initial pH value is, the better removal efficiency will be. Increasing of the amount of iron powder and the reaction time are beneficial to the removal of nitrate. In addition, the stirring rate also has certain influence on the removal of nitrogen. The consumption of acid and iron powder also increases when the stirring rate is high. The optimum process conditions are: 50 g/L Zero Valent Iron, pH = 4, stirring rate: 300 r/min, the reaction time: 45 min (The acid is continually added at initial 30 min to maintain pH value and is stopped in the latter 15 min).

## Keywords

Nitrate Nitrogen, Iron Power, Tap Water, pH

---

# 自来水生产中去除硝酸盐氮的研究

姚莎莎\*, 伍联营#

---

\*第一作者。

#通讯作者。

中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛  
Email: "wulianying@ouc.edu.cn"

收稿日期: 2016年6月29日; 录用日期: 2016年7月24日; 发布日期: 2016年7月27日

## 摘要

地下水或自来水中硝酸盐、亚硝酸盐的去除是目前研究的热点和难点问题之一。本文对还原铁粉去除水中硝酸盐氮的方法进行了研究, 探讨了反应时间、酸的滴加方式、pH值、铁粉添加量、搅拌转速等因素对硝酸盐氮去除效果的影响。结果表明: 酸的滴加方式对硝酸盐氮的去除效果影响显著, 反应过程中持续加酸比只在初始时调pH效果好, 且维持初始pH越低, 硝酸盐氮的去除效果越好; 增大铁粉用量、提高反应时间均有利于硝酸盐氮的去除; 搅拌器的转速对还原脱氮也有一定的影响, 且随着转速的增加酸和铁的消耗也相应增加。其最佳工艺条件为: 铁粉添加量为50 g/L, 维持pH为4, 搅拌速度为300 r/min, 反应时间为45 min (其中前30 min持续加酸维持pH, 后15 min不加酸)。

## 关键词

硝酸盐氮, 还原铁粉, 自来水, pH

## 1. 引言

硝酸盐与亚硝酸盐作为环境污染物而广泛地存在于自然界中, 硝酸盐氮的来源主要有农业中氮肥的施用; 生活污水、工业废水的排放; 煤、石油、天然气等燃料燃烧排放的二氧化氮[1]。硝酸盐、亚硝酸盐的过量存在会导致水体富营养化, 使藻类过度繁殖而消耗大量的溶解氧。硝酸盐在人体内也可被还原为亚硝酸盐, 大量亚硝酸盐可使人缺氧中毒, 并且长期积累会有致癌致畸的健康危害[2] [3]。目前去除硝酸盐的物理方法主要有: 吸附法、离子交换法、反渗透法; 化学方法主要有生物还原法、催化还原法、化学还原法等。

水体中硝酸盐氮的去除已经受到世界各国的高度重视, 国内外的学者及企业在这方面开展了大量的研究。王惠颖等[4]研究了用氯离子交换法减少饮用水中硝酸盐氮的含量。程建华[5]等采用纳米Pd-Cu/SnO<sub>2</sub>复合催化还原硝酸盐氮技术, 硝酸盐氮的去除率可达100%。于英翠[6]等研究了在缺氧条件下利用序批式生物膜反应器快速启动厌氧氨氧化过程, 并考察了该过程中反应器的脱氮效率、厌氧氨氧化现象、生物膜性质及微生物群落的变化, 总氮去除率可达到87.3%。刘国[7]等将Fe<sup>0</sup>用于模拟地下水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除, 考察了投加量、温度、pH值和共存阴离子对去除效果的影响。结果表明, 好氧条件下, Fe<sup>0</sup>的投加量越大, 硝酸盐的去除速率越高, 效果越好; 酸性条件(pH=2)更利于硝酸盐的去除, 反应4h后去除效果达97.77%。何珊[8]等通过静态试验考察零价铁法去除地下水硝酸盐的影响因素。结果表明, 酸洗预处理可有效提高铁屑对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除效果; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N初始质量浓度增加, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N去除率下降, 平均去除速率升高。李洪毅[9]等利用铁粉、碳源以及去氮微生物联合作用, 通过分组实验得出联合脱氮最佳的试剂组合, 当铁粉、液体碳源、微生物联合作用时, 反应72h去除率分别为98.40%和84.36%。Choe [10]等采用纳米铁粉(1~100 nm)将硝酸盐氮还原为氮气, 在室温条件下反应, 脱硝完全, 且无需调节pH, 反应后几乎无其他的中间产物。Yun Z [11]等对层柱粘土负载型纳米零价铁去除硝酸盐氮的效果进行研究, 结果发现, 硝酸盐在120 min内可以被完全去除。目前的研究虽然取得了一定的成果, 但存在的问题是催化剂制备复杂、成本高, 生化处理占地面积大, 或者是重金属产生二次污染, 因此开发廉价、清洁的硝酸盐氮处理技术是当前需要解决的重要课题。

本文针对某地区地下水硝酸盐氮含量高、制得的自来水中硝酸盐氮超标这一问题, 采用化学还原法对水中硝酸盐氮的去除工艺进行研究, 拟通过探讨铁粉添加量、酸的滴加方式、pH、搅拌转速、反应时间等因素对硝酸盐氮去除的影响, 获得最佳的硝酸盐氮的去除工艺。

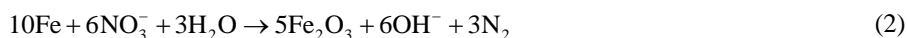
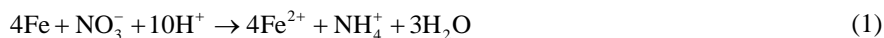
## 2. 实验原理与方法

### 2.1. 实验药品与仪器

硝酸钾, AR 国药;  
铁粉, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司;  
氢氧化钠, AR, 烟台三和化学试剂有限公司;  
硫酸, AR, 国药;  
丙酮, AR, 国药;  
HJJ-1 电动搅拌机, 上海双捷实验设备有限公司;  
PHS-3C 型 pH 计, 上海盛磁仪器有限公司;  
真空抽滤机, 河南省予华仪器有限公司;  
离子色谱, 戴安 ICS-5000;  
四口圆底烧瓶, 250 mL。

### 2.2. 实验原理

硝酸盐中氮元素的价态为+5价, 在酸性环境中具有很强的氧化性, 可以被还原成氨氮、氮气等低价态化合物。零价铁作为还原剂可以与水中的硝酸盐氮发生氧化还原反应, 根据产物不同可以有多种反应情况, 其主要反应方程式如下:



由反应方程式可知, 反应过程除了会消耗一部分酸, 生成的氢氧根也需要酸来中和。因此, 无论按哪个路径进行反应, 整个过程都会耗酸, 因此持续补酸严格控制 pH 值很有必要。

### 2.3. 实验方法

#### 2.3.1. 溶液的配制与铁粉的预处理

配制浓度为 50 mg/L 的硝酸盐氮标准溶液、0.1 mol/L 的硫酸溶液、5% 的氢氧化钠溶液; 先后用 5% 的氢氧化钠、0.05 mol/L 的硫酸以及丙酮去除铁粉表面的油污和氧化膜, 然后用去离子水冲洗干净备用。将干净的砂芯漏斗烘干、称重。

#### 2.3.2. 实验步骤

- 1) 取 100 mL 硝酸盐氮溶液置于 250 mL 四口圆底烧瓶中, 通氮气 10 min, 用以去除溶解氧, 且实验过程中持续通氮气保护, 使反应体系处于无氧状态。
- 2) 用 0.1 mol/L 的硫酸调节 pH 至指定值, 且实验过程中一直用 pH 计实时监测 pH 值。
- 3) 加入还原铁粉, 开始搅拌。
- 4) 按要求设定反应时间, 对于持续补酸维持初始 pH 的实验, 前 30 min 持续补酸, 后 15 min 不加酸使 pH 自然升高。

5) 反应结束后取适量溶液滴加氢氧化钠溶液进行沉淀, 同时用干燥的砂芯漏斗过滤, 再过 0.22 微米的针头滤膜, 最后用离子色谱检测各物质浓度。

6) 将砂芯漏斗烘干、称重, 得出称重前后质量差, 进而求得实际耗铁量。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 酸的滴加方式对脱氮的影响

在硝酸盐氮初始浓度 50 mg/L、反应液体积为 100 mL、温度 25℃、铁粉添加量为 5 g、搅拌转速为 300 r/min、反应时间为 60 min (其中前 30 min 持续加酸维持 pH, 后 30 min 不加酸) 的条件下, 考察酸的滴加方式对脱氮的影响, 结果见图 1, 耗酸量见表 1。(带\*均表示实验过程中持续补酸一直维持初始 pH 值, 其他为只在初始调 pH 值, 后续不加酸。)

从图 1 和表 1 可以看出, 对于初始调 pH 后续不加酸的情况, pH 越低耗酸量越大且硝酸根去除效果越好。初始调 pH 为 2 时, 45 min 内硝酸根含量降低到 16.5 mg/L。在持续补酸维持 pH 为 4 时, 30 min 内硝酸根含量即降低到 2.5 mg/L, 而后不再加酸, 在 45 min 时硝酸根含量可以继续降到 1.05 mg/L, 符合国家低于 10 mg/L 的标准。随着时间的延长, 硝酸根含量下降趋于平缓, 故选择反应时间为 45 min。以上数据说明, 还原铁粉脱氮为酸驱反应, 维持酸性有利于硝酸根显现氧化性进而被铁粉还原。

#### 3.2. 铁粉添加量对脱氮的影响

在硝酸盐氮初始浓度 50 mg/L、反应液体积为 100 mL、温度 25℃、pH = 4\*、搅拌转速为 300 r/min、反应时间为 45 min (其中前 30 min 持续加酸维持 pH, 后 15 min 不加酸) 的条件下, 考察铁粉添加量对脱氮的影响, 结果见图 2。

从图 2 可知, 随着铁粉添加量的增大, 硝酸根的去除效果越好, 但当铁粉添加量超过 5 g 时, 硝酸根的去效果变化不明显, 故选择加入 5 g 铁粉较合适。随着铁粉添加量的增加, 耗酸、耗铁量相应增加(如表 2), 且脱氮效果越好, 这是因为氧化还原反应在铁粉表面进行, 增大铁粉添加量即增大了接触面积, 接触面积越大, 反应速率会越快。

#### 3.3. 不同初始 pH 对脱氮的影响

在硝酸盐氮初始浓度 50 mg/L、反应液体积 100 mL、温度 25℃、铁粉添加量 5 g、搅拌转速为 300 r/min、

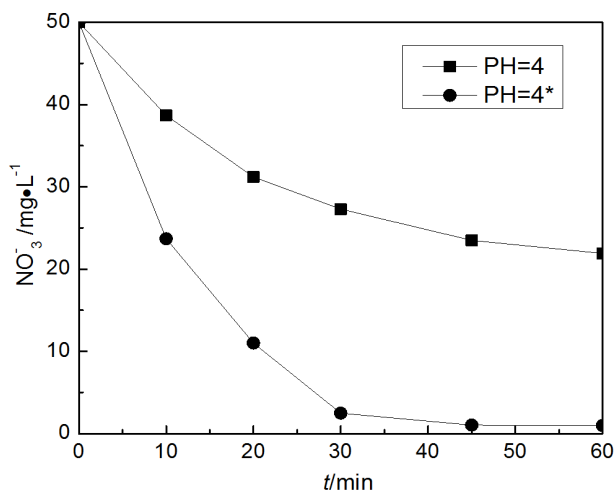


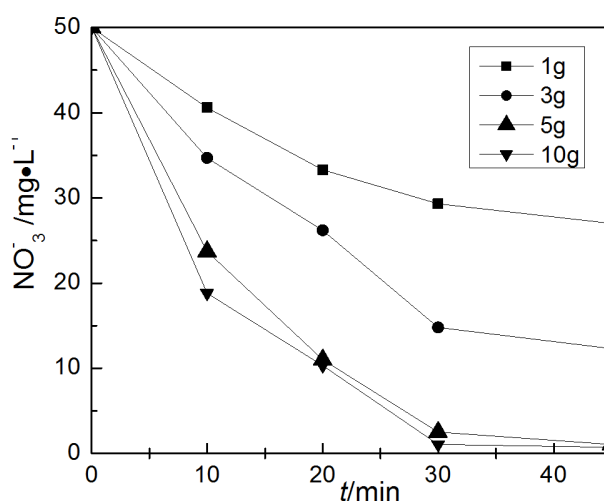
Figure 1. The influence on nitrate removal by the add way of acid  
图 1. 酸的滴加方式对脱氮的影响

**Table 1.** The acid consumption under different conditions**表 1.** 不同条件下耗酸量

pH	2	3	4	4*
耗酸量 g/L	0.98	0.098	0.0098	1.3

**Table 2.** The consumption of acid and iron powder under different additive amount of iron powder**表 2.** 不同铁粉添加量下的耗酸、耗铁量

铁粉用量/g	1	3	5	10
耗酸量/mg	34.6	71.8	132	146
耗铁量/mg	17	34.3	60.8	72.5

**Figure 2.** The influence on nitrate removal by the additive amount of iron powder**图 2.** 铁粉添加量对脱氮的影响

反应时间为 45 min (其中前 30 min 持续加酸维持 pH, 后 15 min 不加酸)的条件下, 考察不同初始 pH 对脱氮的影响, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, 初始 pH 越低, 硝酸盐氮去除效果越好。当  $\text{pH} \leq 4$  时, 硝酸盐含量均可以降到 1.05 mg/L 以下, 符合国家低于 10 mg/L 的标准。但考虑到 pH 越低, 耗酸、耗铁量以及设备耗损费都相应增加, 所以选择维持初始 pH 为 4。

### 3.4. 转速对脱氮的影响

在硝酸盐氮初始浓度 50 mg/L、反应液体积 100 mL、温度 25°C、 $\text{pH} = 4^*$ 、铁粉添加量 5 g、反应时间为 45 min (其中前 30 min 持续加酸维持 pH, 后 15 min 不加酸)的条件下, 考察转速对脱氮的影响, 结果见图 4。

从图 4 可以看出, 提高搅拌强度有利于脱氮反应的进行, 其原因是低搅拌强度下铁粉在烧瓶底部呈堆积状态, 有效接触面积较小, 随着搅拌强度的增大, 铁粉在溶液中的分散效果增强, 有效接触面积增大, 有利于反应的进行; 另一方面, 提高搅拌强度能够强化传质, 促进还原脱氮反应。但当搅拌转速大于 300 r/min 时, 去除率增加的趋于平缓, 综合考虑选择转速 300 r/min。

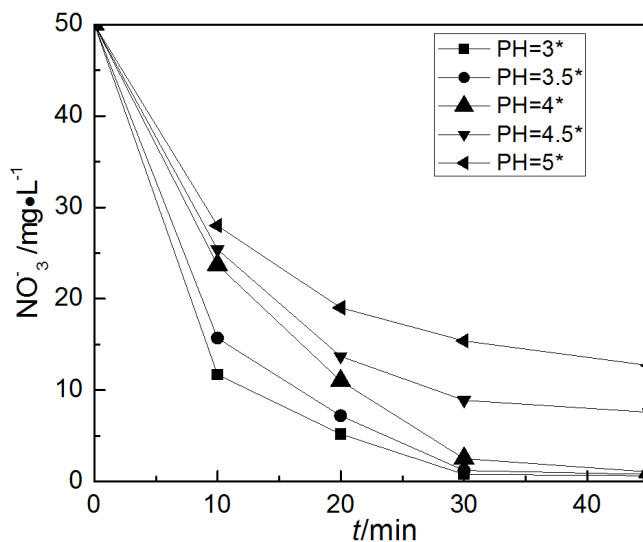


Figure 3. The influence on nitrate removal by different initial pH  
图 3. 不同初始 pH 对脱氮的影响

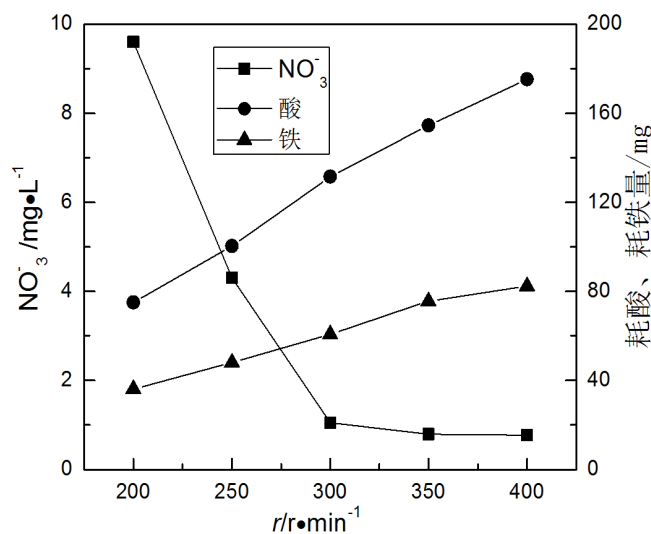


Figure 4. The influence on nitrate removal by the speed of agitator  
图 4. 转速对脱氮的影响

#### 4. 结论

本文采用化学还原法去除自来水或地下水中的硝酸盐氮, 探讨了 pH 值、酸的滴加方式、铁粉添加量、反应时间和搅拌速度等因素对硝酸盐氮去除效果的影响, 结果表明: 低 pH 值、增大铁粉用量、提高反应时间、增大搅拌强度均有利于硝酸盐氮的去除。综合考虑, 当硝酸盐氮初始浓度 50 mg/L、反应液体积 100 mL、温度为 25℃时, 脱除硝酸盐氮的最佳工艺条件为: pH = 4\*、铁粉添加量 5 g、搅拌转速 300 r/min、反应时间为 45 min (其中前 30 min 持续加酸维持 pH, 后 15 min 不加酸), 此时硝酸盐氮含量可以降到 1.05 mg/L, 符合国家低于 10 mg/L 的标准。

#### 基金项目

国家自然科学基金(No. 21376231)。

## 参考文献 (References)

- [1] Wakida, F.T. and Lerner, D.N. (2005) Non-Agricultural Sources of Groundwater Nitrate: A Review and Case Study. *Water Research*, **39**, 3-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.026>
- [2] 金速. 辽宁省地下水硝酸盐污染成因分析及其防治对策探讨[J]. 辽宁地质, 1997(1): 63-69.
- [3] Shin, K.H. and Cha, D.K. (2008) Microbial Reduction of Nitrate in the Presence of Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **72**, 257-262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.043>
- [4] 王惠颖, 宋文涛. 降低饮用水中总硬度及硝酸盐氮含量的方法研究[J]. 矿冶, 2008, 17(2): 55-57.
- [5] 程建华, 胡勇有, 吴以保. 纳米 Pd-Cu/SnO<sub>2</sub> 复合催化还原硝酸盐氮术[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(8): 137-146.
- [6] 于英翠, 高大文, 陶或. 利用序批式生物膜反应器启动厌氧氨氧化研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 843-849.
- [7] 刘国, 吕龙, 刘国明. 好氧条件下零价铁对地下水中硝酸盐氮的去除研究[J]. 工业安全与环保, 2014(3): 1-4.
- [8] 何珊, 张永祥, 唐超群, 等. 零价铁去除地下水硝酸盐的影响因素[J]. 水资源保护, 2013, 29(6): 70-74.
- [9] 李洪毅, 李书鹏, 孙尧, 等. 化学-生物联合脱氮法去除地下水中硝酸盐[J]. 环境工程, 2015(1): 29-38.
- [10] Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., et al. (2000) Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **41**, 1307-1311. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00506-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00506-8)
- [11] Yun, Z., Li, Y., Li, J., et al. (2011) Enhanced Removal of Nitrate by a Novel Composite: Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Pillared Clay. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 526-531. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.022>

### 期刊投稿者将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>