

环境保护

# 氧化法处理亚硝酸盐废水资源化回收硝酸盐

程斌, 鞠耀明, 王凯南, 程常杰, 莫建松\*  
(浙江天蓝环保技术有限公司, 浙江 杭州 311202)

[摘要]以空气氧化法和双氧水氧化法分别处理了低浓度和高浓度的亚硝酸盐废水, 考察了亚硝酸盐氧化反应特性。结果表明, 空气氧化低浓度的亚硝酸盐时, 所发生的化学反应是一个极为缓慢的过程, 亚硝酸根浓度级数近似为 0, pH 低时较为有利; 双氧水氧化法能在温和的条件下高效地处理高浓度亚硝酸盐废水, 在温度为 40 °C、双氧水用量为理论需用量、维持 pH=5 的条件下, 反应 30 min 后, 处理含 300 mmol/L 亚硝酸盐废水, 亚硝酸盐可 100% 的氧化为硝酸盐, 实现了硝酸盐资源化回收利用。

[关键词]亚硝酸盐; 废水; 氧化; 硝酸盐; 资源化  
[中图分类号]X5 [文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2010)06-0177-02

## Resource Utilization of Nitrate by Oxidation Nitrite Wastewater

Cheng Bin, Ju Yaoming, Wang Kainan, Cheng Changjie, Mo Jiansong\*  
(Zhejiang Tianlan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311202, China)

**Abstract:** Low and high concentration nitrite wastewater treatment by using air and hydrogen peroxide oxidation method respectively, and nitrite oxidation characters had been investigated. The results indicated that low concentration nitrite by air oxidation was an extremely slow reaction progress, the reaction order was pseudo-zero, and the lower pH value, the better reaction. High concentration nitrite wastewater was high efficient treated by hydrogen peroxide oxidation under wild conditions. Nitrite was transformed into nitrate with 100% oxidation efficiency, and resource utilization of nitrate was attained at the conditions of temperature 40 °C, theoretical dosage of peroxide when the initial concentration of nitrite in wastewater was 300 mmol/L, reaction time was 30 min.

**Keywords:** nitrite; wastewater; oxidation; nitrate; resource

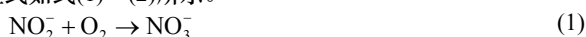
亚硝酸盐主要由化肥、饲料、农药中的含氮化学物质在微生物作用下生成, 广泛存在于水体环境中。亚硝酸盐可氧化成硝酸盐, 可还原成氨。亚硝酸盐被摄入人体后形成亚硝胺, 不仅会产生强烈的“三致”作用, 还能降低血液输氧能力, 导致高铁血红蛋白症。因此控制水体中亚硝酸盐已成为水处理的关键问题之一<sup>[1]</sup>。在众多亚硝酸盐废水处理方法中, 生物法降解法是较为常见的方法<sup>[2]</sup>, 但是该方法受到温度、NaCl 浓度、场地方面的限制, 具有一定的局限性。化学氧化法(包括: 臭氧氧化、次氯酸氧化<sup>[3]</sup>、电化学氧化<sup>[4]</sup>、光催化氧化<sup>[5]</sup>等方法)均可将亚硝酸盐氧化为毒性较低的硝酸盐, 具有工艺简单的特点, 但往往存在降解不彻底、设备投资以及操作费用较高等不足。值得注意的是, 采用化学氧化法处理高浓度亚硝酸盐废水后, 再结合蒸馏、结晶等步骤可实现硝酸盐资源化回收利用, 具有一定的经济效益。

以低廉的空气或双氧水为氧化剂的氧化反应, 无副产或仅联产水, 可实现低能耗、无污染的绿色化工过程。基于上述理由, 文章分别以空气(氧气)、双氧水为氧化剂, 考察了废水中亚硝酸盐的氧化反应特性, 为氧化法处理亚硝酸盐废水实现硝酸盐资源化回收利用奠定基础。

### 1.1 氧化实验

如图 1 所示, 亚硝酸盐废水(由一定量的亚硝酸钙或亚硝酸钠(均为分析纯)溶于去离子水中配置而成)氧化反应在四口圆底烧瓶中进行(其实质为亚硝酸根的氧化反应)。

烧瓶浸渍在恒温水浴锅中以控制反应温度为 40±1 °C, 溶液体积 1 L, 搅拌速率 300 rpm, 用氢氧化钠或盐酸动态调节反应体系的 pH(调节精度±0.5), 分别以流量为 8 L/min 空气或 30 wt% 双氧水为氧化剂, 研究了亚硝酸盐中低浓度(C<sub>0</sub>=3.00、7.50、15.0、30.0 mmol/L)和高浓度(C<sub>0</sub>=300 mmol/L)亚硝酸根的氧化行为。亚硝酸根被空气(氧气)、双氧水氧化的化学反应方程式如式(1)~(2)所示。



亚硝酸盐氧化效率(η)由亚硝酸根离子浓度(C)随反应时间(t)变化情况表示, 或通过测定反应前后亚硝酸根离子浓度(C<sub>0</sub>、C<sub>t</sub>)计算得到:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

### 1.2 测定方法

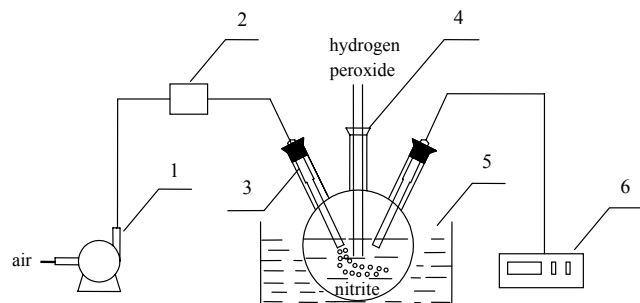
亚硝酸根离子溶液浓度采用 Dionex ICS-900 离子色谱仪检测, 具体方法见文献<sup>[6]</sup>。研究表明, 亚硝酸根溶液对应的峰面积与其浓度之间有良好的线性关系(线性范围 0~0.40 mmol/L, R<sup>2</sup>=0.9992)。因此, 本实验中测定亚硝酸根的方法为: 将待测溶液先经过去离子水稀释到标准曲线的线性范围内, 再采用该法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空气氧化低浓度亚硝酸根

#### 2.1.1 亚硝酸根浓度的影响

图 2 为不同起始浓度的亚硝酸根(3.00、7.50、15.0、30.0 mmol/L)被空气氧化时, 亚硝酸根浓度随时间变化曲线, 可以看出亚硝酸根浓度下降趋势并不明显, 这表明此条件下, 水相中空气氧化亚硝酸根是一个极为缓慢的化学反应, 文献<sup>[7]</sup>指出, 室温下水相中亚硝酸根被氧气氧化非常缓慢。



1- pump; 2- rotameter; 3- bubbling tube;  
4- 4-mouth flask; 5- water bath; 6- pH meter

图 1 硝酸盐(根)氧化实验

Fig.1 Experimental schematic diagram of nitrite oxidation

## 1 实验部分

[收稿日期] 2010-04-21

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2007AA061701)

[作者简介] 程斌(1965-), 男, 浙江永康人, 本科, 工程师, 主要从事大气污染控制工作。\*为通讯作者。

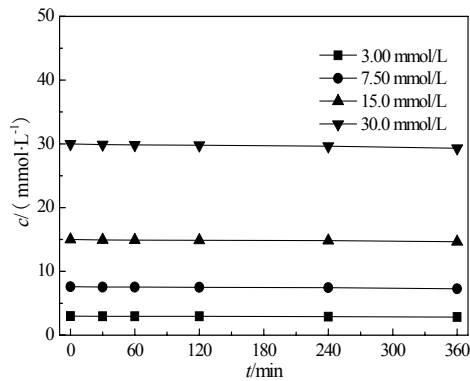


图2 亚硝酸根浓度对空气氧化亚硝酸根效率的影响  
Fig.2 Effect of initial nitrite concentration on nitrite oxidation efficiency by air

### 2.1.2 亚硝酸根浓度项反应级数

根据亚硝酸根被空气(氧气)氧化的反应方程式(1),可写出对应的反应速率方程:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^\alpha c_{OD}^\beta \quad (4)$$

式中  $C$  为亚硝酸根浓度, mmol/L;  $t$  为反应时间, min;  $k$  为本征速率常数,  $C_{OD}$  为溶解氧浓度;  $\alpha$ 、 $\beta$  为反应级数。

由于恒温水浴锅控温性较好,反应温度可一直维持在  $40 \pm 1$  °C;由图2可知水相中空气氧化亚硝酸根极为缓慢,而反应体系中不断鼓入新鲜空气,可认为水中溶解氧达到稳定(饱和)。因此,可令  $k_1 = kc_{OD}^\beta$ ,式(4)可以简化为式(5)。

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^\alpha \quad (5)$$

式中  $k_1$  为宏观速率常数。

采用“初始浓度微分法”可以避免反应产物的干扰,较为准确的测定反应的浓度级数<sup>[8]</sup>。根据此法取不同起始亚硝酸根浓度( $c_0=3.00$ 、 $7.50$ 、 $15.0$ 、 $30.0$  mmol/L)时,以初始反应时,反应速率对亚硝酸根浓度的 $\ln(-dc_0/dt) \sim \ln c_0$ (图3)。从图中可以看出, $\ln(-dc_0/dt) \sim \ln c_0$ 具有较好的线性关系,曲线的斜率为0.0008716。这表明,以空气为氧化剂时,亚硝酸根浓度对反应速率的级数近视为零级。这和已见报道的亚硝酸根浓度项的反应级数(准一级<sup>[9]</sup>或准二级<sup>[10]</sup>)有所不同,这是由于pH值等反应条件差异的原因造成的。

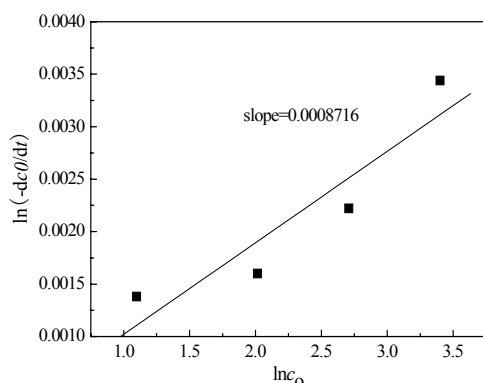


图3 空气氧化亚硝酸根时  $\ln(-dc_0/dt) \sim \ln c_0$  关系曲线  
Fig.3 Curves of  $\ln(-dc_0/dt) \sim \ln c_0$  for nitrite oxidation by air

### 2.1.3 pH的影响

图4为不同pH下亚硝酸根浓度随时间变化曲线,可以看出pH越低,亚硝酸根浓度下降程度越明显,这表明酸性条件下,空气氧化亚硝酸根效率较好。这和Damschen<sup>[10]</sup>与Mudgal<sup>[11]</sup>等发现水相中亚硝酸被氧气氧化时,氧化速率随pH增大而减小的现象较为一致,这可归为反应(1)式中,酸性介质中, $O_2$ 并没有发生质子化作用,而亚硝酸根却易发生质子化作用形成具有活性的 $HNO_2$ ,促进了反应进行<sup>[10]</sup>。

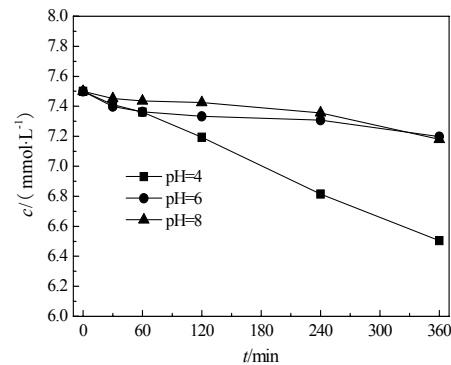


图4 pH对空气氧化亚硝酸根效率的影响  
Fig.4 Effect of pH value on nitrite oxidation efficiency by air

## 2.2 双氧水氧化高浓度亚硝酸盐

### 2.2.1 pH的影响

图5为pH对双氧水氧化亚硝酸根效率曲线,可以看出,pH越低对双氧水氧化亚硝酸根反应越有利,当 $H_2O_2/NO_2^-$ 摩尔比为3时,酸性(pH为5)条件下,反应10 min,亚硝酸根即可完全氧化为硝酸根。

pH对双氧水氧化亚硝酸根反应有明显的影晌,这是由于溶液由酸性过渡到碱性时,双氧水分解为氧气和水的反应逐步加剧<sup>[12]</sup>,双氧水的有效利用率逐步下降所造成的。

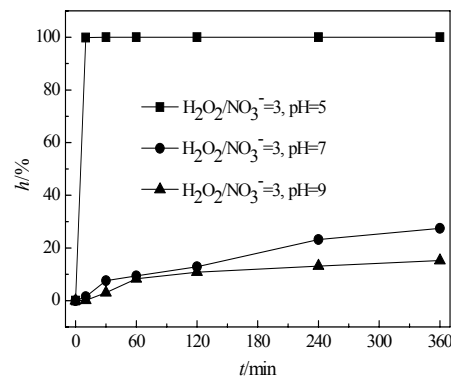


图5 pH对双氧水氧化亚硝酸根效率的影响  
Fig.5 Effect of pH value on nitrite oxidation efficiency by hydrogen peroxide

### 2.2.2 锰离子的影响

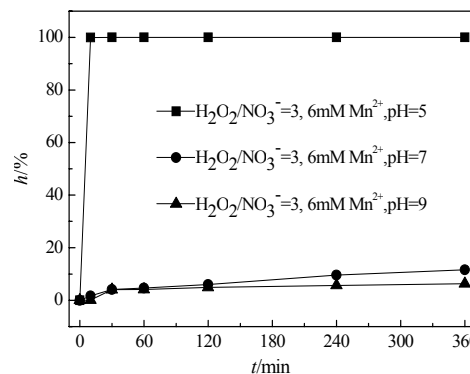


图6 锰离子对双氧水氧化亚硝酸根效率的影响  
Fig.6 Effect of Mn inoin on nitrite oxidation efficiency by hydrogen peroxide

(下转第180页)

### 3.3 建立监管体系, 提高公众参与力度

建立起协调有效的监管体系和运行机制, 加强与政府职能部门的联系, 不断完善医院环境保护与医疗事业发展综合决策机制。对医院废水处理设施定期检查, 安装废水排放监测系统, 全过程监测废水排放指标, 对不符合排放标准和要求的限期改造; 对医疗废物的存放、运输、处理过程实行一条龙的跟踪监控, 防止污染事故的发生。同时要增强公众的参与力度, 提高他们的环保意识, 让他们认识到医院废水, 医疗废弃物等污染物的严重性, 对医院环境的改善也贡献一份力量。

#### 参考文献

[1] 闰良国. 医院环境保护工作浅谈[J]. 中国医院统计, 2002, 9(4): 21-23.

[2] 医院污水处理技术指南. 国家环境保护总局, 2003.

[3] 中华人民共和国卫生部, 国家环保局. 医疗废物分类目[Z]. 北京, 2003.

[4] 李金惠, 杨连威. 危险废物处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.

[5] 苗桂艳, 吴绍刚, 李木双. 台安县医疗机构空气污染现状调查[M]. 职业与健康, 2006, 22(3): 208.

[6] 池云峰, 薛赤, 冷馨. 医院空气动力学消毒设备的安全性评价探讨[J]. 中华医学感染学杂志, 2008, 18(7): 976.

(本文文献格式: 黄盈宇. 浅谈医院污染现状及其对策[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 179-180)

(上接第 178 页)

图 6 为锰离子对双氧水氧化亚硝酸根的效率曲线, 其中锰离子源为硫酸锰( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )。从图中可以看出, 在外加锰离子的作用下, 氧化效率曲线的规律大致同图 5; 比较图 5 和图 6, 不难看出, 在外加锰离子的作用下, 在中性或碱性条件时, 氧化效率均有所降低。这可归为锰离子的作用下, 加速了双氧水自身分解消耗, 降低了氧化效率。

$MnSO_4$  在碱性、氧化性( $H_2O_2$ )条件下可生成  $MnO_2$ , 而  $MnO_2$  为有效的  $H_2O_2$  分解催化剂<sup>[12]</sup>。本实验过程中, 在 pH 为 9 时, 观测到黑色沉淀物, 并伴有大量气泡产生, 这可分别对应于反应体系中生成的  $MnO_2$  和  $O_2$ 。因此, 随着 pH 由低向高过渡, 体系内  $MnO_2$  的量不断提高, 双氧水分解消耗逐渐加剧。

#### 2.2.3 双氧水加入量的影响

图 5 和图 6 表明 pH=5 时, 无论锰离子存在与否, 双氧水均可将亚硝酸根完全地氧化, 但所需双氧水的量较大 ( $H_2O_2/NO_2^-$  摩尔比等于 3), 因此, 有必要减少双氧水加入量进一步考察双氧水氧化性能(图 7)。可以看出,  $H_2O_2/NO_2^-$  摩尔比由 1 变化到 1.5 时, 亚硝酸根氧化效率显著提高, 特别是当  $H_2O_2/NO_2^-$  摩尔比等于 1 时, 反应 30 min 后, 亚硝酸根可完全氧化为硝酸根, 可实现硝酸盐资源化回收利用。这说明双氧水具有高效氧化性, 按理论用量投加即可, 避免了药剂用量的浪费; 双氧水用量为理论用量的两倍时, 反应 10 min 后即可实现 100% 的亚硝酸根氧化效率, 但过量的双氧水将发生自身消耗<sup>[13]</sup> 不利于回收利用。

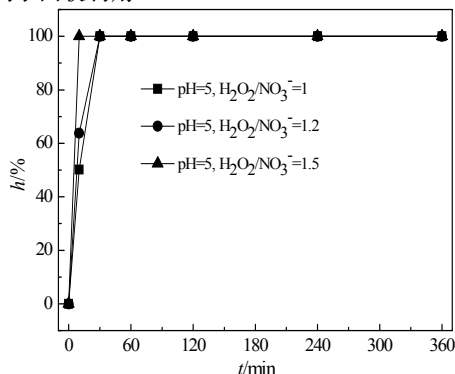
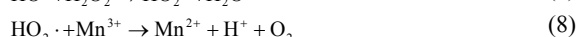
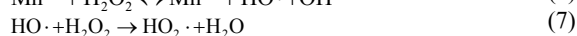
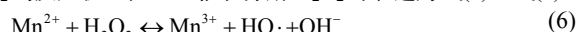


图 7 双氧水加入量对氧化亚硝酸根效率的影响

Fig.7 Effect of hydrogen peroxide amount on nitrite oxidation efficiency

过量双氧水自身消耗的原因可通过催化分解  $H_2O_2$  反应机理进一步得到解释。根据 Selvaraj<sup>[14]</sup> 提出的过渡金属离子催化分解  $H_2O_2$  的反应机理,  $Mn^{2+}$  催化分解  $H_2O_2$  可表述为式(6)~式(8)。



可以看出, 过量的  $H_2O_2$  参与了反应(7)、(8), 加剧了双氧水自身消耗。

### 3 结论

(1) 空气氧化低浓度的亚硝酸根时, 该反应是一个极为缓慢的

化学反应; 亚硝酸根浓度项级数为 0; pH 越低, 氧化效果越好。

(2) 双氧水氧化高浓度的亚硝酸根时, pH 越低, 氧化效果越好; 在外加  $Mn^{2+}$  的作用下, 氧化效率随 pH 变化规律并没有改变, 但在 pH 为 7 或 9 时, 氧化效率均有所降低; 亚硝酸根氧化效率随  $H_2O_2/NO_2^-$  摩尔比增大而提高, 特别是当  $H_2O_2/NO_2^-$  摩尔比为 1(双氧水理论用量)时, pH 为 5、反应 30 min 后, 高浓度(300 mmol/L)的亚硝酸根可完全地被氧化为硝酸根, 可实现硝酸盐资源化回收利用。

致谢:

本工作得到了浙江省工业锅炉炉窑烟气污染控制工程技术研究中心提供的仪器设备支持, 在此衷心感谢!

#### 参考文献

[1] 张星, 林炜铁, 朱雅楠. FISH 技术定量解析亚硝酸盐氧化菌的条件优化[J]. 环境科学学报, 2009, 29(4): 716-722.

[2] Oguz M T, Robinson K G, Layton A C, et al. Volatile fatty acid impacts on nitrite oxidation and carbon dioxide fixation in activated sludge[J]. Water Res, 2006, 40(4): 665-674.

[3] Lahoutifard N, Lagrange P, Lagrange J, et al. Kinetics and Mechanism of Nitrite Oxidation by  $HOBr/BrO^-$  in Atmospheric Water and Comparison with Oxidation by  $HOCl/ClO^-$ [J]. J Phys Chem A, 2002, 106(49): 11891-11896.

[4] Chen L H, Zang J B, Wang Y H, et al. Electrochemical oxidation of nitrite on nanodiamond powder electrode [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(8): 3442-3445.

[5] Sun Ch Ch, Chou T Ch. Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrite ion by using rutile form of  $TiO_2/Ti$  electrode[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 151(1-2): 133-145.

[6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004: 268-271.

[7] Navio J A, Colon G, Trillas M, et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, 16(2): 187-196.

[8] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 高等教育出版社 2004, 33-34.

[9] Brida W, Ong S K. Decomposition of nitrite under various pH and aeration conditions[J]. Water Air and Soil Pollution, 2000, 118(1-2): 13-26.

[10] Damschen D E, Martin L R. Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by  $O_2$ ,  $O_3$  and  $H_2O_2$ [J]. Atmospheric Environment, 1983, 17(10): 2005-2011.

[11] Mudgal P K, Bansal S P, Gupta K S. Kinetics of atmospheric oxidation of nitrous acid by oxygen in aqueous medium[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(19): 4097-4105.

[12] 北京师范大学 无机化学教研室. 无机化学(下)(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社 2003: 494-495, 764-767.

[13] Calleja G, Melero J A, Martinez F, et al. Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and meso-structured materials for wet peroxide oxidation of phenol[J]. Water Res, 2005, 39(9): 1741-1750.

[14] Selvaraj P C, Mahadevan V. The decomposition of  $H_2O_2$  catalyzed by polymer supported transition metal complexes[J]. J Mol Catal A: Chem, 1997, 120(1-3): 47-54.

(本文文献格式: 程斌, 鞠耀明, 王凯南, 等. 氧化法处理亚硝酸盐废水资源化回收硝酸盐[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 177-178)