

高铁锰氨氮地下水生物净化滤池的快速启动

程庆锋¹, 李冬², 李相昆¹, 张肖静¹, 张杰¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 100124 北京)

摘要: 为了缩短生物除锰工艺处理高铁高锰高氨氮地下水的启动时间, 采用变动回流比、固定回流比、不回流3种启动方式, 分别启动3根相同的生物除锰滤柱, 考察出水回流对启动时间的影响. 实验结果表明, 采用3种启动方式3根滤柱出水中的总铁、锰、氨氮分别在51、61、82 d降到了0.3、0.05、0.2 mg/L以下, 由此证明回流是加速生物除锰工艺快速启动的有效方式. 进一步分析发现, 铁主要在滤层的0~0.4 m处去除, 锰的去除最初是锰砂吸附, 当氨氮降到一定程度后, 生物除锰效果迅速提高. 回流能够有效缩短高铁锰氨氮地下水的启动时间.

关键词: 高铁高锰高氨氮; 生物除锰; 启动; 回流; 地下水

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)08-0023-05

Rapid start-up of biological purifying filter of groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen

CHENG Qingfeng¹, LI Dong², LI Xiangkun¹, ZHANG Xiaojing¹, ZHANG Jie¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, 100124 Beijing, China)

Abstract: Biological manganese removal process has a problem of long start-up period, when it is adopted to purify groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen. In order to investigate the effect of circulation reflux on start-up, three starting modes with varying reflux ratio, constant reflux ratio and no reflux were adopted in three same filters. Results showed that the total iron, manganese and ammonia nitrogen in effluent of the three filters was below 0.3 mg/L, 0.05 mg/L and 0.2 mg/L on 51, 61 and 82 day, respectively; Variation of iron, manganese and ammonia nitrogen removal along the filter showed that the iron was removed mainly in the depth of 0-0.4 m, the manganese was adsorbed by manganese sand at the beginning and biological manganese removal was improved gradually after ammonia nitrogen reduced to be low enough. The circulation reflux is an effective way to shorten the start-up period of biological manganese removal process with high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen.

Key words: high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen; biological manganese removal; start-up; circulation reflux; groundwater

地下水除铁除锰是给水处理中一个重要研究

课题, 国内外对此已开展了大量研究, 并取得了重要进展^[1]. 生物除锰技术具有工艺流程简单、占地面积小、处理效果好、运行状况稳定、投资费用少等优点^[2-4], 因此在地下水含铁含锰地区越来越多的水厂采用了生物处理工艺^[5-7]. 但是生物除铁除锰工艺技术存在启动周期对于不同水质的地下水相差很大. 例如有些地区的地下水中除高

收稿日期: 2012-10-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51222807); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0008).

作者简介: 程庆锋(1986—), 男, 博士研究生;

李冬(1976—), 女, 教授, 博士生导师;

张杰(1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

通信作者: 张杰, 6282031@163.com.

质量浓度的铁、锰外还含有氨氮^[8-9],而氨氮氧化过程中产生的亚硝氮对除锰菌有抑制作用^[10],因此该种地下水的生物净化需要数个月的启动时间,给生产过程造成很多不便.本实验采用了双层滤料,并对滤下水进行了回流,既防止了反冲洗时滤层的搅动,又能使随出水流失的接种菌重新接种.

1 材料与方 法

实验在哈尔滨市某地下水厂进行,实验装置采用有机玻璃滤柱,共3根,直径为250 mm,高为3 000 mm.滤柱内填充双层滤料,上层为300 mm厚柱状颗粒无烟煤,直径1 mm,长5 mm;下层为1 200 mm厚锰砂,粒径为0.8~1.0 mm.沿滤层高度设有若干取水样口,工艺流程如图1.

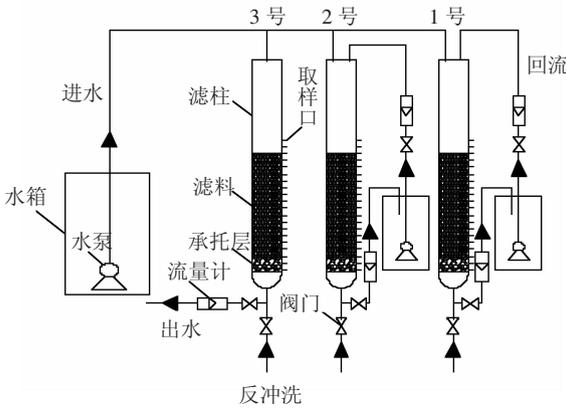


图1 生物除锰工艺流程图

水厂原水取自地下70 m深层地下水,净化方法为喷淋曝气+生物除铁除锰滤池工艺.实验所用原水从生产曝气池出水槽引入,水温8℃左右,原水中总铁、锰、氨氮的质量浓度分别为8、1.1、1.2 mg/L,溶解氧的质量浓度大于7 mg/L.

将一定量的锰氧化菌和硝化菌液与原水混合以滤速2 m/h引入滤柱,连续运行5 d后,1#和2#滤柱的一部分出水返回滤柱内,其回流比(原水流量:回流水流量)分别为1:4和1:1,3#滤柱不回

流.各滤柱反冲洗强度均为5~7 L/(s·m²),滤速为2 m/h,时间为3 min,过滤周期终点设为滤速下降了0.5 m/h之时,及时反冲洗.每天检测进、出水中总Fe、Mn²⁺、NH₄⁺-N的质量浓度,每周测两次沿程总Fe、Mn²⁺、NH₄⁺-N的质量浓度,及时分析滤柱滤层成熟状况.

随着滤柱滤层的成熟,回流比、滤速及反冲洗参数都进行了相应的改变.1#柱分别在接种后18、23、27、30 d回流比由原来的1:4分别变化为2:3、3:2、4:1、1:0,并在33、40、47 d分别将滤速提高到3、4、6 m/h.2#柱在36 d回流比改为1:0,并分别在40、49、53 d将滤速分别提高到3、4、6 m/h.3#柱分别在70、75、78 d将滤速提高到3、4、6 m/h.滤速达到6 m/h后,反冲洗强度均改为12 L/(s·m²),时间为6 min,周期为48 h.

锰的检测应用过硫酸铵分光光度法,铁的检测应用二氮杂菲分光光度法,氨氮的检测应用纳氏试剂比色法,DO的检测应用便携式溶解氧测定仪(Oxi 315i-WTW),浊度的检测应用浊度仪(2100Q-Hach).

2 结果与分析

2.1 滤柱培养期铁、锰、氨氮的去除效果

2.1.1 滤柱培养期总铁的去 除效果

滤柱培养期对总铁的去 除效果如图2所示,接种后,3个滤柱对总铁均有很好的去除效果,原水中的总铁质量浓度大约为6~12 mg/L;除33 d时3#滤柱出水中的总铁质量浓度达到0.5 mg/L以外,其他均为0.3 mg/L以下.稳定后,除个别时间出水总铁质量浓度均降到了0.1 mg/L以下,1#、2#、3#滤柱出水总铁质量浓度的平均值分别为0.033、0.034、0.022 mg/L,远低于国家饮用水标准的0.3 mg/L,65 d时出水总Fe的质量浓度较高,是由于管道受到了挤压,其上附着的铁氧化物散落到水样中的缘故.

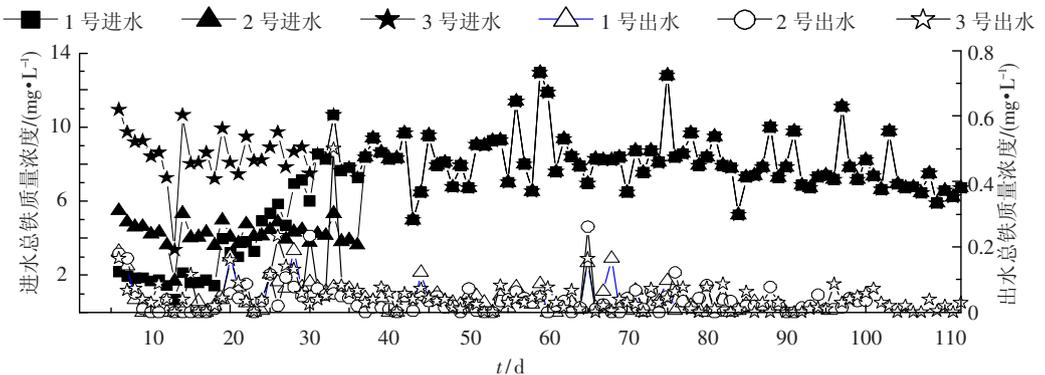


图2 滤柱培养期总铁的去 除效果

2.1.2 滤柱培养期氨氮的去除效果

滤柱在培养期对氨氮的去除效果如图3所示,原水中的氨氮质量浓度大约为1.2 mg/L,启动刚开始滤柱对氨氮有大约20%~30%的去除。1[#]滤柱出水中的氨氮质量浓度下降很快,在18 d,降到了0.1 mg/L以下,主要由于进水中原水的比例低,只有20%。当回流比改为2:3后,出水氨氮质量浓度开始升高,但很快又降到了0.1 mg/L以下。在40 d将滤速提升到4 m/h后出水氨氮有所升高,也很快降了下来,但是提升到6 m/h后氨氮不再升高,说明此时滤柱中已经积累了一定数量的硝化菌,在进

水6 m/h的条件下足以将进水中的氨氮完全硝化。2[#]滤柱出水中氨氮质量浓度下降较慢,在36 d才降到了0.2 mg/L以下,主要由于2号回流比为1:1,原水比例较高。在49 d将滤速提高到4 m/h后,出水氨氮质量浓度达到了0.27 mg/L,但是在50 d就降到了0.2 mg/L以下,以后一直稳定在0.2 mg/L以下。3[#]滤柱出水氨氮质量浓度下降最慢,在50 d才降到了0.2 mg/L以下,但是以后随着滤速的提高,出水氨氮质量浓度并没有升高,均低于国家饮用水标准的0.5 mg/L。

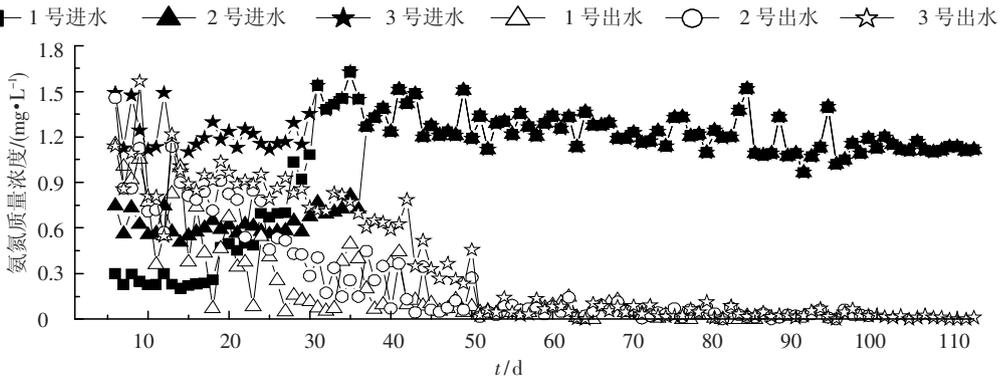


图3 滤柱培养期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果

有回流的滤柱,尤其是回流比大的1[#]滤柱,氨氮的去除活性增长较快,推测是滤层中繁殖代谢的游离硝化菌流失较少,从而促进了硝化菌在滤料表面的粘附和固定,使滤层硝化活性成熟较快。

2.1.3 滤柱培养期锰的去除效果

滤柱在培养期对锰的去除效果如图4所示,1[#]、2[#]、3[#]滤柱在培养初期30 d内都有很好的除锰能力,这是锰砂有强吸附容量的结果,并非生物作用。1[#]、2[#]、3[#]滤柱分别在41、44、33 d,由于锰砂滤层吸附容量接近饱和,出水锰开始超标,并且此后出水锰质量浓度逐日升高。1[#]、2[#]滤柱出水锰超标时间比3[#]滤柱晚,是由于1[#]、2[#]滤柱将部分出水进行了回流,降低了进水中锰的质量浓度,同时将出水中携带的除锰菌等微生物回流到了滤柱内,有利于除锰菌的附着、生长繁殖;1[#]滤柱比2[#]滤柱早是因为超标时1[#]滤柱滤速为4 m/h,而2[#]滤柱为3 m/h。1[#]滤柱出水锰质量浓度在48 d降到了0.05 mg/L以下,然后将滤速由原来的4 m/h提升到6 m/h,出水锰的质量浓度升高后又在51 d降到了0.05 mg/L以下,2[#]、3[#]滤柱分别在45、61 d增加到了最大值0.32、0.72 mg/L,然后出水锰的质量浓度开始降低,表明滤层生物除锰活性

开始起到重要作用。2[#]、3[#]滤柱出水锰质量浓度分别在49、70 d降到了0.05 mg/L以下;此后,随着滤速的提高,出水锰的质量浓度超标,但很快又降到了0.05 mg/L以下;最终2[#]、3[#]滤柱滤速提高到6 m/h,出水锰的质量浓度分别在61、82 d降到并稳定在0.05 mg/L以下,均低于国家饮用水标准的0.1 mg/L。

1[#]滤柱能够快速培养成熟,分析认为是由于出水大量回流(培养初期回流比为1:4),防止了滤层中逐渐繁殖的微生物的流失。3个滤柱能够较快启动成功主要因为:1)培养过程中采用了弱反冲洗,防止了滤料表面生物膜的破坏和滤料间隙游离状态生物量的流失;2)采用了双层滤料,反冲洗过程中上、下滤层不混层^[11],减少了 Fe^{2+} 离子与高价锰的接触,杜绝了 Fe^{2+} 与 Mn^{4+} 的氧化还原反应,减弱了生物除锰带的 Mn^{4+} 脱落。

2.2 培养期锰、氨氮沿程变化分析

培养初期滤柱对铁就有很好的去除,并且在0.4 m处质量浓度可降到0.3 mg/L以下,因此不作沿程变化分析。3个滤柱中3[#]滤柱中培养时间最长,因此3[#]滤柱中氨氮、锰沿程变化最明显,以下以3[#]滤柱为例分析氨氮、锰的沿程变化。

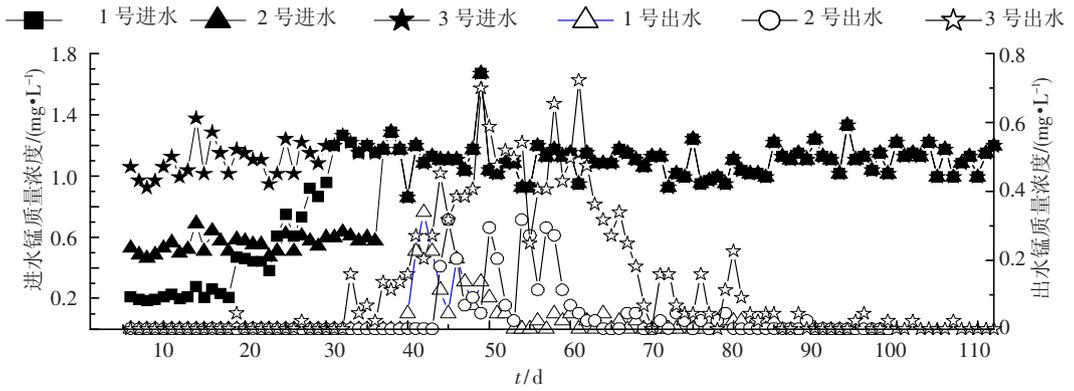


图 4 滤柱培养期 Mn 的去除效果

2.2.1 培养期氨氮沿程变化分析

培养期 3[#]滤柱氨氮的沿程变化如图 5 所示,从图中可以看出,16 d 滤柱对氨氮的去除率只有 27%,去除效果较差;0.4 m 处的氨氮质量浓度远大于原水,分析认为这是由于开始阶段氨氮的去除主要依靠吸附,而吸附的氨氮会随时释放出来.37 d 氨氮有较明显的去除效果,并且对氨氮的去除主要集中在 0~0.4 m 处,这是由于硝化菌在滤料上的附着、繁殖是从上层开始的,因此在 0~0.4 m 处为生物去除,其他各段主要靠吸附,去除量较少.实验采用了双层滤料,反冲洗过程中上层无烟煤与下层锰砂不混层,但是下层锰砂混合较均匀,因此,硝化菌在 0~0.4 m 处这段积累的数量较多,其他各段数量较均匀,在 58 d,氨氮在 0~0.4 m 处这段去除量较大,而在 0.4~1.5 m 的各段去除较均匀.68 d 由于氨氮在 0.4 m 处的释放,去除主要集中在 0.4~0.8 m 处,在 0.8~1.2 m 和 1.2~1.5 m 这两段去除较均匀.稳定阶段的 106 d,滤柱内硝化菌数量充足,氨氮优先被上层滤料去除,氨氮主要在 0~0.4 m 去除,这段对氨氮的去除率达到了 90% 以上.

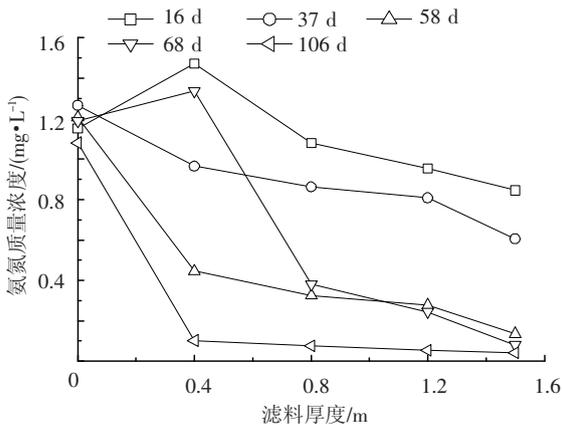


图 5 培养期 NH₄⁺-N 沿程变化

2.2.2 培养期锰沿程变化分析

培养期 3[#]滤柱锰的沿程变化如图 6 所示,滤

柱对锰的去除是生物作用与吸附共同作用的结果,锰砂对锰有一定的吸附容量,同时由于进水中含有氨氮,氨氮氧化过程中会产生亚硝酸^[12],其对除锰菌有抑制作用,因此锰的去除还受到亚硝酸的影响.培养初期生物作用微弱,主要依靠锰砂的吸附,随着时间的推移,除锰带逐渐下移,16 d 锰的去除主要靠 0.8~1.2 m 滤层的吸附,出水锰能够达标,但是到 37 d,除锰带下移至 0.8~1.5 m,出水锰不达标,此后的 58 d 出水锰质量浓度逐渐升高.这段时间内生物除锰效果很差,主要是由于除锰菌的活性受到了亚硝酸的抑制,由以上氨氮沿程分析可知,在 37~58 d 氨氮的硝化效果逐步提高,此过程中产生了一定量的亚硝酸,抑制了除锰菌的活性^[10].在 68 d 硝化菌能够迅速将氨氮氧化成硝氮,除锰菌活性迅速提高,锰去除效果显著提高.稳定阶段的 106 d,除锰带主要集中在 0~0.4 m,0.8 m 处锰降到了 0.05 mg/L 以下.在运行中,由于高含量亚铁离子对锰砂中高价态锰的还原^[13],以及吸附锰的释放,曾导致 0.4 m 处锰离子质量浓度大于原水的质量浓度.

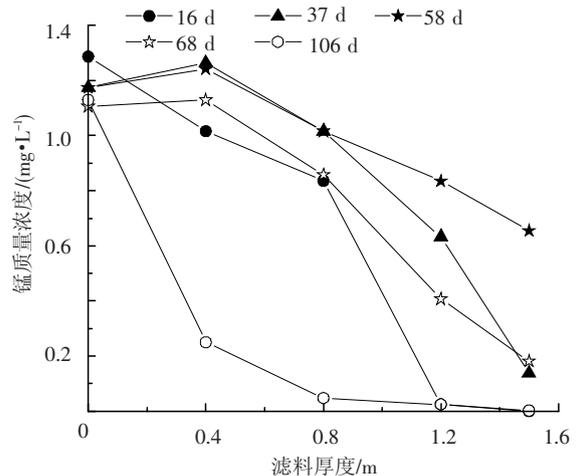


图 6 培养期 Mn 沿程变化

3 结 论

1) 回流可以有效缩短高铁、高锰、高氨氮地下水生物除锰工艺的启动时间,变动回流比、固定回流比、不回流的1[#]、2[#]、3[#]滤柱启动时间分别为51、61、82 d. 1[#]、2[#]滤柱的启动时间比3[#]滤柱分别缩短了31、21 d. 并且铁、锰、氨氮的达标顺序为:铁、氨氮、锰,即氨氮降到一定程度后,生物除锰效果逐步提高.

2) 启动开始后滤柱对铁就有很好的去除效果,并且在0.4 m处质量浓度可降到0.3 mg/L以下. 培养初期氨氮的去除主要靠吸附,去除量很少;硝化菌逐步积累,呈现上层积累较多,下层积累较均匀的现象;硝化菌数量充足后,氨氮主要在上层去除,0~0.4 m处对氨氮的去除率达到了90%以上. 培养初期锰的去除主要依靠锰砂对锰的吸附,随着时间的推移,除锰带逐渐下移,由于亚硝氮对除锰菌的抑制作用,锰砂吸附饱和后,出水锰质量浓度逐渐升高;当滤柱内亚硝氮不存在后,除锰菌的活性迅速提高,出水锰质量浓度迅速下降. 稳定后,氨氮和锰均主要在0~0.4 m去除.

参 考 文 献

- [1] 李冬,曾辉平,张杰. 饮用水除铁除锰科学技术进展[J]. 给水排水, 2011,37(6):7-13.
- [2] 张杰,李冬,杨宏,等. 生物固锰除锰机理与工程技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2005:1-27.
- [3] 段晓东,宋立新,杨宏,等. *Rhodococcus* sp-1的Mn²⁺生物去除能力及诱导特性[J]. 北京工业大学学报,2010,36(2):245-249.
- [4] 李冬,杨昊,李相昆,等. 无烟煤滤料在生物除铁除锰

水厂中的应用[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2007,23(5):818-821.

- [5] 李冬,张杰,陈立学,等. 生物除铁除锰在地下水处理厂的应用[J]. 中国给水排水, 2004,20(12):85-88.
- [6] 高洁,刘志雄,李碧清. 生物除铁除锰水厂的工艺设计与运行效果[J]. 给水排水, 2003,29(11):26-28.
- [7] 李冬,杨宏,张杰. 首座大型生物除铁除锰水厂的实践[J]. 中国工程科学, 2003,5(7):53-57.
- [8] YU Xin, QI Zhihua, ZHANG Xiaojian. Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment[J]. Water Res, 2007,41(7):1455-1464.
- [9] 曾辉平,李冬,李相昆,等. 高铁、高锰、高氨氮地下水的生物同层净化研究[J]. 中国给水排水, 2009,25(17):78-80,84.
- [10] VANDENABEELE J, VANDE WOESTYNE M, HOUWEN F, *et al.* Role of autotrophic nitrifiers in biological manganese removal from groundwater containing manganese and ammonium [J]. Microbial Ecology, 1995, 29(1): 83-98.
- [11] 曾辉平. 含高浓度铁锰及氨氮的地下水生物净化效能与工程应用研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
- [12] 曾辉平,李冬,高源涛,等. 生物除铁、除锰滤层中铁、锰的氧化还原关系[J]. 中国给水排水, 2010,26(9):86-88,92.
- [13] 曾辉平,李冬,高源涛,等. 高铁高锰高氨氮地下水的两级净化研究[J]. 中国给水排水,2010, 26(11):142-144.

(编辑 魏希柱)