

高铁锰氨氮地下水锰极限质量浓度研究

程庆锋¹, 李 冬², 李相昆¹, 任玉辉¹, 张 杰¹

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 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 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 100124 北京)

摘 要: 为研究生物除铁除锰滤柱对高铁锰氨氮地下水中锰的极限质量浓度, 采用培养成熟并稳定运行一段时间的滤柱, 逐步提高其进水锰的质量浓度, 考察锰的极限质量浓度. 结果表明: 在进水总铁、氨氮质量浓度分别为 5~10、0.9~1.3 mg/L, 水温为 8 ℃, 滤速为 6 m/h 的实验条件下, 当进水溶解氧约 8.5 mg/L 时, 锰的极限质量浓度为 7.5 mg/L; 溶解氧大于 10 mg/L 时, 锰极限质量浓度为 10.5 mg/L; 锰质量浓度升高对铁和氨氮的去除没有影响. 沿程分析发现: 沿滤层向下, 相同厚度滤料除锰量逐渐减少; 锰质量浓度升高过程中, 氨氮的沿程去除没有变化. 锰的极限质量浓度受溶解氧限制, 溶解氧越高, 极限质量浓度越高.

关键词: 高铁锰氨氮; 生物除铁除锰; 锰极限质量浓度; 溶解氧; 地下水

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)04-0020-05

The maximum manganese concentration of groundwater containing high concentration of iron, manganese and nitrogen

CHENG Qingfeng¹, LI Dong², LI Xiangkun¹, REN Yuhui¹, ZHANG Jie¹

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, 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: To investigate the maximum concentration of manganese of groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen groundwater in a biological iron and manganese removal filter, a mature and steady operated biological filter was used, and the concentration of manganese in influent was increased gradually. Results showed that in the experimental conditions of the concentration of total iron and ammonia nitrogen was 5–10, 0.9–1.3 mg/L, respectively, the temperature of raw water was 8 ℃, and the flow rate was 6 m/h, when the dissolved oxygen (DO) in influent was about 8.5 mg/L, the maximum concentration of manganese was 7.5 mg/L; when the DO was above 10 mg/L, the maximum concentration of manganese was 10.5 mg/L. There was no influence of manganese concentration increased in influent on iron and ammonia removal. Variation of iron, manganese and ammonia nitrogen removal along the filter showed that along the filter depth, manganese removal quantity reduced in the same depth of the filter, the efficiency of ammonia removal did not change along the filter depth in manganese concentration increased process. The maximum concentration of manganese was limited by DO, the DO in influent was higher, the concentration of manganese was higher.

Keywords: high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen; biological iron and manganese removal; the maximum manganese concentration; dissolved oxygen; groundwater

收稿日期: 2013-07-12.

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(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.

二价的铁、锰都溶于水^[1], 在还原性的地下水、湖泊深层水甚至少数河流水中往往伴生存在^[2]. 其来源主要是原生地质污染、含锰土壤的面源污染和采矿的矿山尾水污染^[3]. 铁、锰是人体所

必需的微量元素之一,但在生产和生活用水当中铁、锰过量会导致一系列的问题:当暴露在空气中时,水会呈现红褐色和棕黑色,并产生金属气味;铁、锰沉积物会在卫生洁具和工业产品上形成斑点;铁、锰氧化物以及由于铁、锰的存在而滋生的细菌会沉积在管道系统内,减小管道的过水断面,甚至堵塞管道;锰过量会影响人的中枢神经系统^[4].部分含铁、锰的地下水中伴生有氨氮,氨氮的存在能引起水体的富营养化,而且加氯消毒后,氨氮能和氯反应生成致癌物^[5-6].各国对生活及工业用水中铁、锰、氨氮的质量浓度做出严格规定,我国饮用水中其最高允许质量浓度分别为 0.3, 0.1, 0.5 mg/L.

生物除锰技术因工艺流程简单、占地面积小、处理效果好、运行状况稳定、投资费用少等优点^[7-9]得到广泛应用.各地区地下水中的锰质量浓度不尽相同,因此,研究铁锰氨氮均较高的地下水的锰极限质量浓度(即实验条件下,出水锰低于国家标准时进水锰的最高质量浓度),对生物除铁除锰技术的推广应用具有重要意义.

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置采用有机玻璃滤柱,直径为 250 mm,高为 3 000 mm.底部为 200 mm 鹅卵石承托层,粒径 10~30 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,宽 5 mm;下层为 1 200 mm 厚锰砂,粒径 0.8~1.0 mm.滤柱上部有溢流口,用于溢流多余的进水;靠近顶部有混合器,混合器为长方体,长、宽、高分别为 150,100,150 mm,用于混合进水和硫酸锰溶液.沿滤层高度设有若干取水样口,间距 100 mm.滤柱下部有出水口和反冲洗口,其上均有阀门,用于出水和反冲洗的切换以及出水滤速的调节.两个水箱体积分别为 2 000,20 L,分别用于储存水厂曝气后原水和硫酸锰溶液;曝气后原水水箱内有两个潜水泵,分别用于进水和反冲洗,配药水箱内有蠕动泵,用于将硫酸锰溶液泵入混合器.实验装置流程如图 1.

1.2 实验水质

实验在哈尔滨市某地下水厂进行,水厂净化工艺流程为喷淋曝气+生物除铁除锰滤池.曝气后原水从生产曝气池出水槽引入,水温 8℃左右,溶解氧约 8.5 mg/L,曝气后水质为:总 Fe 5~10 mg/L;Mn,9~1.3 mg/L;NH₄⁺-N, 0.9~1.3 mg/L.用 MnSO₄ 配制成 Mn²⁺ 质量浓度为

20 g/L 的溶液.

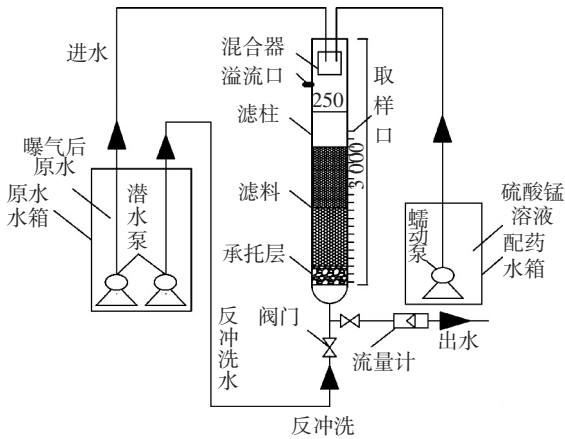


图 1 生物除锰工艺装置图

1.3 实验方法

实验滤柱采用培养成熟并稳定运行一段时间的滤柱.由于原水中锰的质量浓度较低,约为 1.1 mg/L,为了提高进水中锰的质量浓度,用蠕动泵将配制好的 MnSO₄ 溶解(由 MnSO₄·H₂O 配制)泵入滤柱上部的混合器内,在此处与曝气后的原水混合后作为实验进水.逐步提高进水中锰的质量浓度,第 73 天出水锰质量浓度为 0.32 mg/L,检测发现出水中的溶解氧为 0.1 mg/L,认为锰超标是由溶解氧不足造成的;提高溶解氧后,出水锰迅速降到 0.05 mg/L 以下,此后继续提高进水中锰的质量浓度,使锰达到极限质量浓度.实验期间滤速为 6 m/h,反冲洗周期为 24 h,反冲洗强度为 12 L/(s·m²),反冲洗时间为 5 min.每天检测进、出水中总 Fe、Mn²⁺、NH₄⁺-N 的质量浓度及溶解氧,每周测一次沿程总 Fe、Mn²⁺、NH₄⁺-N 的质量浓度.

1.4 检测方法

锰:过硫酸铵分光光度法;铁:二氮杂菲分光光度法;氨氮:纳氏试剂比色法;DO:便携式溶解氧测定仪(Oxi 315i-WTW).

2 结果与讨论

2.1 滤柱对铁、锰、氨氮的去除效果

2.1.1 滤柱对 Mn²⁺ 的去除效果

实验过程中滤柱对 Mn²⁺ 的去除效果如图 2 所示.实验前 11 d 进水为水厂曝气后原水,进水 Mn²⁺ 约为 1.1 mg/L.第 12 天进水 Mn²⁺ 质量浓度提高了约 0.5 mg/L,由于此前进水中 Mn²⁺ 质量浓度较低,提高量较小有利于滤柱对进水波动的适应,从而保证出水 Mn²⁺ 不超标.第 21 天进水 Mn²⁺ 质量浓度再次提高了约 0.5 mg/L,出水 Mn²⁺ 依然

没有超标.此后逐步提高进水中 Mn^{2+} 的质量浓度,每次提高约 0.5 mg/L.第 59 天将进水中的 Mn^{2+} 质量浓度由 4.69 mg/L 提高到 5.5 mg/L,此后每次提高约 1 mg/L,这是因为进水中 Mn^{2+} 质量浓度已经较高,滤柱内锰氧化菌已经有了一定数量的积累,能够适应较大的提高.第 73 天进水 Mn^{2+} 质量浓度提高到 8.8 mg/L,出水 Mn^{2+} 为 0.32 mg/L,超过了饮用水标准的 0.1 mg/L.将 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化为 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的理论耗氧量分别为 0.143, 0.29, 4.6 mg/L^[10], 此时进水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的理论耗氧量为 $6.05 \times 0.143 + 8.84 \times 0.29 + 1.04 \times 4.6 = 8.2$ mg/L,接近

进水中的溶解氧质量浓度.同时检测发现出水中溶解氧约 0.1 mg/L,因此,该溶解氧条件下的 Mn^{2+} 极限质量浓度为第 70 天的 7.5 mg/L.此后对进水曝气,提高进水中溶解氧至 10 mg/L 以上,出水 Mn^{2+} 迅速降低到 0.05 mg/L 以下.第 92 天将进水 Mn^{2+} 质量浓度提高到 10.12 mg/L 后,出水 Mn^{2+} 质量浓度为 0.25 mg/L,再次超标,不过随后很快降到 0.05 mg/L 以下.第 104 天 Mn^{2+} 质量浓度提高到 11.20 mg/L 后,出水 Mn^{2+} 为 0.61 mg/L,此后 Mn^{2+} 在 0.5 mg/L 左右波动,没有明显下降,出水溶解氧在 1 mg/L 以上.因此,此时达到了 Mn^{2+} 的极限质量浓度.

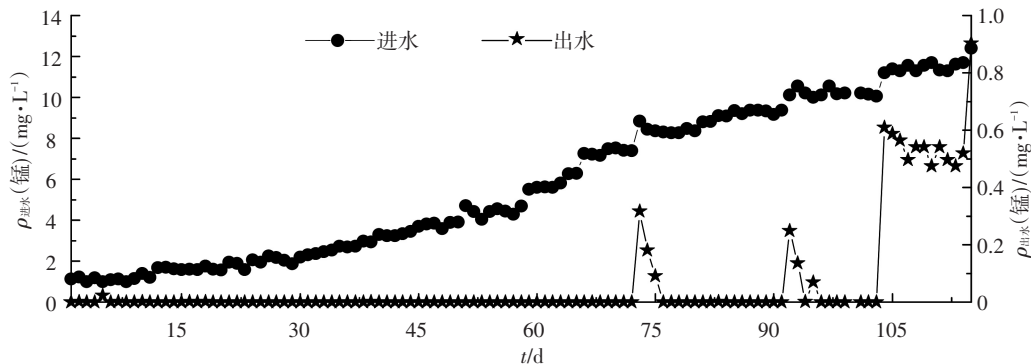


图 2 滤柱对锰的去除效果

2.1.2 滤柱对总 Fe 的去除效果

实验过程中滤柱对总 Fe 的去除效果如图 3 所示,进水总 Fe 波动较大,平均质量浓度为 7.2 mg/L.实验期间滤柱对总 Fe 有很好的去除效果,出水总 Fe 最高为第 26 天的 0.12 mg/L,其他天均在 0.1 mg/L 以下,平均质量浓度为

0.012 mg/L.地下水中的 Fe^{2+} 暴露在空气中后极易被氧化为 Fe^{3+} 氢氧化物,并且 Fe^{2+} 能与 Mn^{4+} 发生氧化还原反应,破坏已经成熟的生物除锰滤层结构^[11],因此, Fe^{2+} 主要在滤柱的上层去除,而 Mn^{2+} 只能在 Fe^{2+} 质量浓度较低时开始去除. Fe 的去除不受进水 Mn 质量浓度升高的影响.

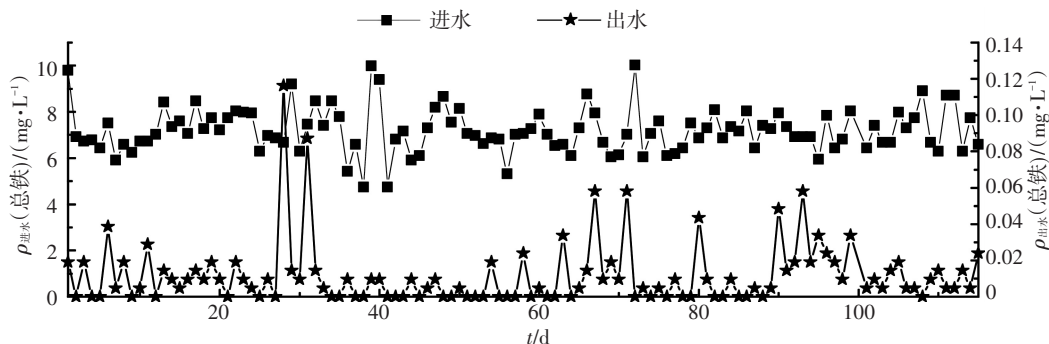


图 3 滤柱对总铁的去除效果

2.1.3 滤柱对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果

实验过程中滤柱对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果如图 4 所示,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 较稳定,在 0.9~1.4 mg/L 波动,平均质量浓度为 1.12 mg/L.出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 看似波动较大,实际质量浓度很低,均低于 0.06 mg/L,平均质量浓度为 0.013 mg/L.锰质量

浓度的升高对氨氮的去除没有明显影响,并且第 73 天由于溶解氧不足导致出水锰质量浓度超标时,出水氨氮没有明显变化. A. Gouzinis 等^[12] 认为当 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度大于 2 mg/L 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 对 Mn 的去除才有影响,与本研究结果一致.

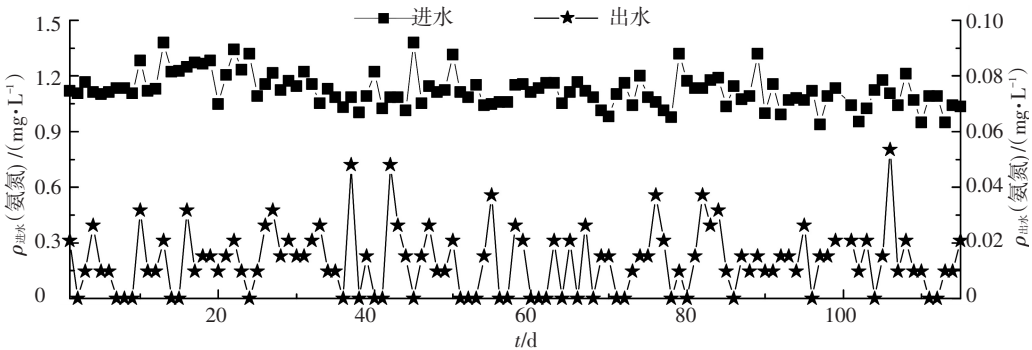


图 4 滤柱对氨氮的去除效果

2.2 沿程去除效果

原水中的二价铁极易被氧化为三价铁氧化物,并且铁在 0.4 m 处即可降到 0.2 mg/L 以下,因此,不对铁进行沿程分析。

2.2.1 Mn²⁺ 沿程去除效果

实验过程中锰的沿程去除效果如图 5 所示,第 10、第 38 天进水质量浓度分别为 1.40, 2.98 mg/L,锰主要在 0~0.8 m 处去除,0.8 m 处锰的质量浓度分别为 0.11,0.16 mg/L.此后锰的主要去除区域逐步下移,第 10、第 38 天由于进水质量浓度较低,0~0.4 m 没有达到最大去除量;第 51 天及以后的各天,0.4 m 处的锰质量浓度均超过了 1 mg/L,0~0.4 m 的去除量分别为 2.82, 3.09,2.97,3.31,3.5 mg/L,去除量有所增加.到第 68 天 0.8 m 处锰的质量浓度超过了 1 mg/L,此后各天 0.4~0.8 m 的去除量分别为 2.7,2.66, 2.59,2.7 mg/L,去除量比较接近.到第 101 天 1.2 m 处锰的质量浓度超过了 1 mg/L,第 112 天该处锰质量浓度达 2.17 mg/L,即这段时间 0.8~1.2 m 达到了最大去除量,分别为 2.36, 2.21 mg/L.

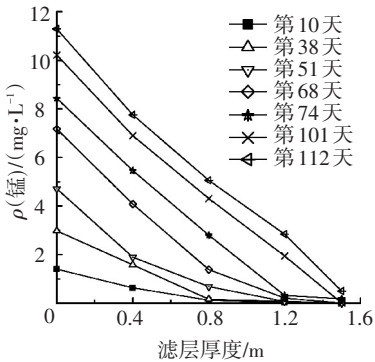


图 5 锰沿程去除效果

0~0.4 m 有明显的 Mn 去除,并且去除量较大,这是由于实验所用滤柱已经培养成熟并稳定运行一段时间,滤柱对铁、锰的去除过程为:曝气后的含铁锰地下水进入生物除铁除锰滤池,二价

铁被化学氧化或铁细菌氧化为三价铁氧化物,附着在滤料上或被滤料拦截;二价锰被除锰菌氧化成二氧化锰,附着在滤料上^[13-14].反冲洗只能将大部分的铁氧化物和少量的锰氧化物从滤料上冲洗掉,随着滤池的运行,附着在滤料上的铁、锰氧化物逐渐增多,滤料粒径逐渐增大,滤层厚度也随之增高,尤其是实验过程中提高了锰的质量浓度,使进水中的铁锰质量浓度均很高,滤层厚度增长更快.为了便于比较,0.4 m 处取样点并没有随滤层厚度增加而改变,因此,实际滤层厚度要大于 0.4 m,该段锰是在铁质量浓度降到一定程度后开始去除的.沿程各段虽然间距相等(0~0.4 m 滤料增长后滤层厚度升高,但是扣除上层的除铁层后,除锰层约 0.4 m,随着实验的进行,该段滤层厚度增加,除锰量有所升高),但是去除量沿滤层向下逐渐下降,这是由于 Mn 的去除量与滤料粒径有关,粒径越大,相同高度的滤料对锰的去除量越少^[15].滤柱经过反冲洗后,滤料会按照粒径由小到大在滤柱内由上到下排列.

2.2.2 NH₄⁺-N 沿程去除效果

实验期间滤柱对氨氮的去除效果见图 6,各天进水 NH₄⁺-N 的质量浓度相差不大,滤柱对 NH₄⁺-N 有很好的去除效果,在 0.4 m 处 NH₄⁺-N 约降至 0.2 mg/L,0.8 m 处降到 0.05 mg/L 以下,此后出水进一步降低.Mn 质量浓度的升高对 NH₄⁺-N 的去除没有影响.

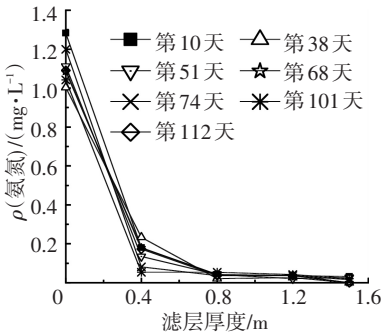


图 6 氨氮沿程去除效果

3 结 论

1)在进水总铁、氨氮质量浓度分别为 5~10, 0.9~1.3 mg/L,水温为 8℃,滤速为 6 m/h 的实验条件下,当进水溶解氧约为 8.5 mg/L 时,锰的极限质量浓度为 7.5 mg/L,此时锰的极限质量浓度受溶解氧的限制.溶解氧大于 10 mg/L 时,锰的极限质量浓度为 10.5 mg/L,为充足溶解氧条件下的极限质量浓度.锰质量浓度的升高对铁和氨氮的去除没有影响.

2)沿程分析发现,随着进水锰质量浓度的升高,锰的去除带逐渐向下延伸.沿滤层向下,相同厚度滤料除锰量逐渐减少.锰质量浓度升高过程中,氨氮的沿程去除没有变化.

参考文献

- [1] 李冬,张杰,王洪涛,等. 除铁除锰生物滤层内铁锰去除的相关关系[J]. 给水排水,2006,32(2):41-44.
- [2] 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(16):7-13.
- [3] 杨宏,纪娟,钟洁,等. 生物除锰技术研究进展与应用[J]. 环境科学与技,2008,31(8):38-43.
- [4] TEKERLEKOPOULOU A G, VAYENAS D V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters[J]. Desalination, 2007, 210:225-235.
- [5] GOUZINIS A, KOSMIDIS N, VAYENAS D V, et al. Removal of Mn and simultaneous removal of NH_3 , Fe and Mn from potable water using a trickling filter[J]. Wat Res, 1998,32(8):2442-2450.

- [6] 李冬,杨宏,张杰. 生物滤层同时去除地下水中铁、锰离子研究[J]. 中国给水排水,2001,17(8):1-5.
- [7] 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.
- [8] 段晓东,宋立新,杨宏,等. *Rhodococcus* sp-1 的 Mn^{2+} 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.
- [9] 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.
- [10] 曾辉平,李冬,高源涛,等. 生物除铁除锰滤层的溶解氧需求及消耗规律研究[J]. 中国给水排水,2009,25(21):37-40.
- [11] 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.
- [12] GOUZINIS A, KOSMIDIS N, VAYENAS D V, et al. Removal of Mn and simulataneous removal of NH_3 , Fe and Mn from potable water using a trickling filter[J]. Wat Res, 1998,32(8):2442-2450.
- [13] 张杰,杨宏,徐爱军,等. 生物固锰除锰技术的确立[J]. 给水排水,1996,22(11):5-10.
- [14] 张杰,戴镇生. 地下水除铁除锰现代观[J]. 给水排水,1996,22(10):13-16.
- [15] TEKERLEKOPOULOU A G, VAYENAS D V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters[J]. Desalination, 2007, 210: 225-235.

(编辑 刘 彤)