

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201611124

低温高铁锰氨氮地下水两级生物净化工艺

李 冬¹,曹瑞华¹,杨 航²,成 朔¹,曾辉平¹,张 杰^{1,2}

(1.水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学),北京 100124;
2.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要: 针对“一级曝气+一级过滤”生物净化工艺处理低温(5~7.8 ℃)、高氨氮($\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 3.0 \text{ mg/L}$)、高铁锰($\rho(\text{总 Fe}) > 12 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 8.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) > 3.0 \text{ mg/L}$)地下水出水锰和氨氮超标问题,开展两级曝气+两级过滤”净化工艺启动和铁锰氨氧化活性去除区位研究.两级生物净化工艺经 133 d 驯化培养启动成功,锰是影响启动周期长短的主要因素.启动成功后,氨氮去除负荷可达 $29.66 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,锰去除负荷可达 $27.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,产水量是单级净化工艺的 2 倍.铁锰氨氧化活性去除区位表明,铁在一级滤柱 0~50 cm 滤层内去除至痕量;55.23%的氨氮在一级滤柱中去除,主要集中在滤层 0~135 cm 段,44.10%的氨氮在二级滤柱中去除,主要集中在滤层 0~50 cm 段.锰和氨氮在氧化去除过程中存在显著分级, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 2.25 \text{ mg/L}$ 时,会显著抑制锰氧化菌(MnOB)活性.锰在各级滤柱中的去除率和去除区位受进水氨氮质量浓度及滤速影响较大,滤柱启动成功后,仅有 5.53%的锰在一级滤柱中去除,89.34%的锰在二级滤柱中去除.

关键词: 低温高铁锰氨氮地下水;两级净化工艺;启动;氧化活性去除区位;滤层厚度;曝气

中图分类号: X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2018)02-0008-11

Two-stage bio-purification technology of low temperature groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen

LI Dong¹, CAO Ruihua¹, YANG Hang², CHENG Shuo¹, ZENG Huiping¹, ZHANG Jie^{1,2}

(1.Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering(Beijing University of Technology), Beijing 100124, China;2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: The effluent manganese (Mn) and ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) concentration were found excessive when the low-temperature (5~7.8 ℃) groundwater containing high $\text{NH}_3\text{-N}$, iron (Fe) and Mn contents ($\text{NH}_3\text{-N} > 3.0 \text{ mg/L}$, Total Fe $>12 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}^{2+} > 8.0 \text{ mg/L}$, $\text{Mn}^{2+} > 3.0 \text{ mg/L}$) was purified by “one-stage aeration combined with one-stage filtration” process. To improve the purification efficiency, the start-up of “two-stage aeration combined with two-stage filtration” purification process and the oxidation-removal active sites (ORAS) of Fe, Mn and $\text{NH}_3\text{-N}$ were investigated. Two-stage bio-purification process successfully started after 133 days and the start-up period was mainly related to the Mn content. The results showed that the removal capacity of $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn was $29.66 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and $27.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ respectively, and the water yield was a double of one-stage bio-purification process. According to the ORAS, Fe was removed to trace levels in the 0~50 cm section of the primary filter column, and the $\text{NH}_3\text{-N}$ was removed by 55.23% and 44.10% respectively in the 0~135 cm segment of the primary filter column and 0~50 cm segment of the secondary filter column. There were significant removal classification between Mn and $\text{NH}_3\text{-N}$ during the oxidation-removal process. The activity of Mn-oxidizing bacteria (MnOB) was significantly inhibited by $\text{NH}_3\text{-N}$ in concentration greater than 2.25 mg/L. The removal ratio and ORAS of Mn in both filter columns were affected by the concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ in raw water as well as the filtration rate. After a successful start-up, the Mn was removed by 5.53% and 89.34% respectively in the primary and secondary filter columns.

Keywords: low temperature groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen; two-stage bio-purification process; start-up; oxidation-removal active sites; thickness of filter layer; aeration

地下水铁锰超标问题由来已久,铁锰过量会引

起人体中毒^[1].当含铁锰地下水中伴生有氨氮污染

时,如果氨氮硝化去除不彻底,可能会在供水管网中

形成亚硝酸盐氮,危害人体健康^[2].研究表明^[3-6],

通过构建生物滤池,培养驯化铁锰氧化菌(MnOB)、

硝化菌(AOB和NOB)可以有效去除地下水中的铁

锰和氨氮.文献[7-10]等实验表明,除铁除锰生物

收稿日期: 2016-11-19
基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金(51222807)
作者简介: 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: 李 冬, lidong2006@bjut.edu.cn

滤池可以实现铁锰、氨氮的净化去除,但是去除能力有限.近年来,受高质量浓度氨氮污染的地表水及土壤通过渗流、雨淋等作用补给地下水,造成地下水氨氮质量浓度不断升高^[11-12].地下水中的高质量浓度氨氮如果不能在加氯消毒前有效去除,将会在消毒阶段消耗大量的氯,直接影响到消毒效果^[13-15],此外,当原水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 2 \text{ mg/L}$ 时,锰的生物去除效果将会下降^[16].

对高铁锰、高氨氮地下水进行分级处理,可以提高滤池对3种物质的去除能力^[17].但是,当前国内生物净化铁锰氨复合污染的地下水温度多在8℃以上^[18],国外文献报道的水体温度多在12℃以上^[19],对于低温高铁锰氨氮地下水生物净化技术研究较少.环境温度越低,菌群生物活性越差^[20-21],铁锰氨生物净化技术挑战也越大.路健等^[22]采用“一级曝气+一级过滤”工艺,通过适当调整滤池运行参数,经过120 d自然挂膜,实现了低温高铁低锰($\rho(\text{总Fe}): 10 \sim 14 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}): 8 \sim 10 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}): 0.8 \sim 1.2 \text{ mg/L}$)地下水的生物净化.蔡言安^[23]采用“一级曝气+一级过滤”工艺,通过接种实验室成熟锰砂滤料,经过240 d驯化培养,实现了低温低铁锰氨氮($\rho(\text{Fe}^{2+}) < 3.04 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) < 0.52 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) < 1.11 \text{ mg/L}$)地下水的生物净化.曾辉平等^[24]采用“两级曝气+两级过滤”工艺实现了铁锰、氨氮($\rho(\text{Mn}^{2+}): 1.5 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}): 1.2 \text{ mg/L}$)复合污染地下水的生物净化.本文在上述研究的基础上开展了低温高铁锰高氨氮($\rho(\text{总Fe}) > 12 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 8.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) > 3.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 3.0 \text{ mg/L}$)地下水的“两级曝气+两级过滤”生物净化技术研究,以期为低温高铁锰氨氮地下水的生物净化提供技术支持.

1 实 验

1.1 实验装置

在某水厂净化间搭建“两级曝气+两级过滤”中试实验装置,并开展高铁锰高氨氮地下水净化实验研究.实验装置主要包括两级滤柱、反冲洗装置和曝气装置,如图1所示.两根生物滤柱反应器均由有机玻璃制成,内径均为150 mm,高3 000 mm.滤料采用水厂生产滤池的无烟煤滤料,级配1.0~1.2 mm.滤层厚度一级滤柱1 500 mm,二级滤柱1 600 mm.承托层均采用鹅卵石,级配1.2~20 mm,厚度400 mm.

1.2 实验水质

实验初期模拟滤柱与水厂滤池进水一致,采用水厂跌水曝气后的原水.实验后期,为探究低温条件下更高质量浓度的铁锰、氨氮在滤池中的去除规律,

增强实验成果的普适性,采用向水厂曝气后的原水配加硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 和硫酸锰 $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的办法模拟低温高铁锰氨氮地下水,实验水质如表1所示.地下水水温常年比较恒定,水厂原水温度为5~6℃,经跌水曝气工艺后,模拟滤柱进水水温略有升高,为5~7℃.为保证滤柱内的低温环境,在滤柱外层覆盖保温材料.实验期间,滤柱出水水温略高于进水,但是不超过7.8℃.

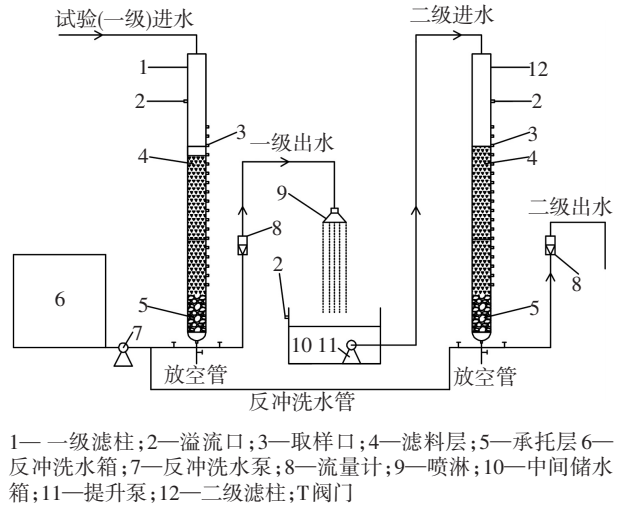


图1 反应器装置

Fig.1 Experimental equipment of the reactor

表1 实验水质

Tab.1 Characteristics of the water for experiment

序号	检测项目	单位	结果	备注
1	水温	℃	5.0~7.8	滤柱内水温
2	pH		6.0~7.0	
3	COD _{Mn}	mg·L ⁻¹	<2.8	
4	溶解氧	mg·L ⁻¹	7.8~9.0	跌水曝气
5	总铁	mg·L ⁻¹	12.0~17.5	
6	亚铁	mg·L ⁻¹	8.0~12.5	
7	锰	mg·L ⁻¹	0.7~1.4 1.4~4.0	曝气后原水 实验配水
8	氨氮	mg·L ⁻¹	0.9~1.2 1.2~4.7	曝气后原水 实验配水

1.3 实验方法

滤柱培养阶段视出水情况改变滤速,当在高滤速、高铁锰氨氮条件下出水水质连续稳定5 d后即认为滤柱启动成功^[25-26].实验期间根据滤柱成熟情况,适当进行反冲洗,反冲洗强度5~12 L/(m²·s),反冲洗历时3~5 min,反冲洗周期根据运行滤速及滤柱成熟情况确定.

1.4 检测方法

Fe^{2+} :二氮杂菲分光光度法; Mn^{2+} :过硫酸铵分光光度法; $\text{NH}_3\text{-N}$:纳氏试剂比色法;总铁:二氮杂菲分光光度法;溶解氧(DO)、pH、T:便携式测定仪(Qxi 315i-WTW).

2 结果与讨论

2.1 培养阶段滤层净化能力

2.1.1 铁的去除效果

培养阶段,进水亚铁占总铁 60%~70%,滤层对亚铁的净化见图 2.滤池启动初期便对亚铁具有良好的氧化去除效果,亚铁在一级滤柱中去除至痕量.培养过程中,对各级滤柱出水总铁进行检测,始终小于 0.08 mg/L,即使在进水水质改变和滤速提升、出水锰和氨氮波动较为明显的数天里,总铁

也不超标.模拟滤柱启动成功后,对出水总铁、亚铁进行连续 5 d 的检测^[25-26],始终满足国家饮用水卫生标准.由此说明铁的去除不存在启动期,这也进一步验证了铁的去除以化学接触氧化为主,生物氧化为辅^[27-29],且受水温因素影响较小.由图 2 可见,由于铁的氧化还原电位(ORP)值小于氨氮和锰的 ORP 值,在滤池中优先得到去除^[17],启动期滤速、进水氨氮质量浓度和锰质量浓度的增加对铁的去除了几乎没有影响,表现为铁的去除了遵循化学氧化动力学规律^[30-32].

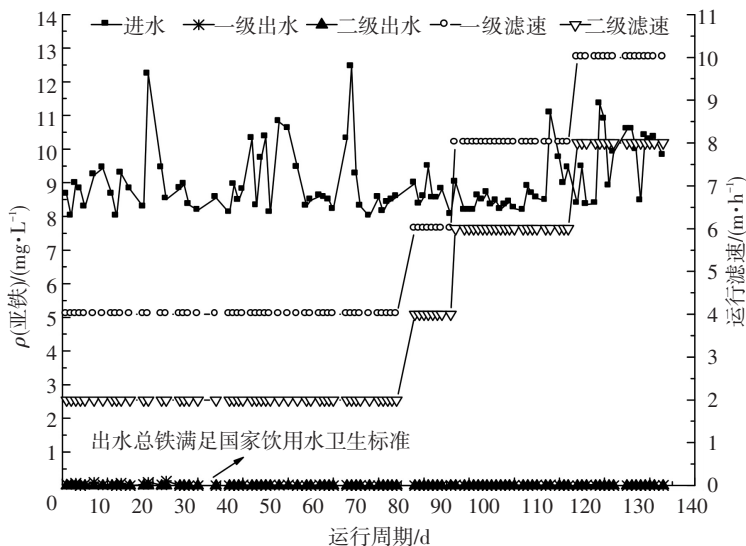


图 2 启动过程中一级滤柱和二级滤柱进出水铁质量浓度变化

Fig.2 Variation of Fe^{2+} concentration in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

2.1.2 氨氮的去除效果

培养阶段,滤层对进水氨氮的净化效果见图 3.启动初期,一级滤柱对氨氮具有良好的去除性能,出水氨氮低于 0.5 mg/L,未被完全去除的氨氮在二级滤柱中有效去除,出水满足国家饮用水卫生标准.由于启动初期,滤池对氨氮的去除以吸附作用为主,吸附量有限^[33],因此,各级滤柱出水氨氮随进水氨氮变化而波动变化.随着运行周期延长,滤料吸附能力趋于饱和,在此过程中,硝化菌不断增殖,硝化反应开始成为氨氮去除的主要途径^[34-35],出水硝氮逐渐增多,如图 4 所示,各级出水水质趋于稳定,抗冲击负荷能力增强.培养至第 43 天时,当进水氨氮平均质量浓度为 2.40 mg/L 时,氨氮在一级滤柱中的去除率达到 100%.但是,当进水氨氮平均质量浓度继续增加至 3.00 mg/L 时,一级滤柱由于氨氮硝化所需的 DO 不足,去除率下降至 85.50%.此时,剩余的 14.50%的氨氮在二级滤柱中去除.

为了达到与单级处理工艺相同的产能(滤池单位时间单位面积上的产水量),两级处理工艺运行滤速就必须达到水厂单级处理工艺运行滤速的 2 倍.为此,后期对滤柱进行高铁锰氨氮条件下滤速提升培

养,在不同运行滤速条件下,滤柱运行稳定后,氨氮在各级滤柱中的去除率见表 2.由表 2 知,随着滤速增加,滤料表面水流剪切力增大,硝化菌对氨氮的网捕效果变差,又由于空床接触时间(empty bed contact time, EBCT)缩短,硝化反应时间减少,一级滤柱对氨氮的去除率下降.由图 3、4 知,在滤速提升之前的培养期内,由于二级滤柱进水氨氮质量浓度较低,二级滤柱硝化菌富集量较少,硝氮产量很低,二级出水硝氮总量和一级出水硝氮总量差别极小.进入滤速提升培养阶段后,受滤柱中水流紊动性增强、滤料表面水流剪切力增大的影响,一级滤柱中的硝化菌对氨氮网捕、去除率降低,导致二级滤柱进水氨氮质量浓度骤增,由于此时二级滤柱中尚未富集到足够数量的硝化菌,且在低滤速条件下已富集到的硝化菌耐高滤速性能尚未得到驯化,对突然增大的氨氮质量浓度和滤速抗冲击能力不足,在滤速提升之初的数天里,对氨氮的去除效果最差,甚至有 2 d 二级出水氨氮质量浓度超标.但是,在高速运行条件下,随着培养周期延长,二级滤柱内,对水流紊动适应能力强硝化菌不断得到富集和驯化,生物总量增加,在高滤速条件下对氨氮的网捕、硝化去除能力也逐渐增强,因此,在各个滤

速梯度后期,出水氨氮达标,甚至降低为零,二级出水硝氮总量逐渐升高.如图 4 所示,当滤柱运行至 80 d 时,二级出水硝氮已明显高于一级出水,一级滤柱硝氮产量趋于稳定,对氨氮的硝化能力达到饱和,二级

滤柱的硝化能力逐渐培养成熟.此时,进水氨氮 55.23%在一级滤柱中去除,44.10%在二级滤柱中去除.氨氮的总平均去除率略有降低,但是,除极个别天数外,其他天里氨氮去除率依旧高达 100%.

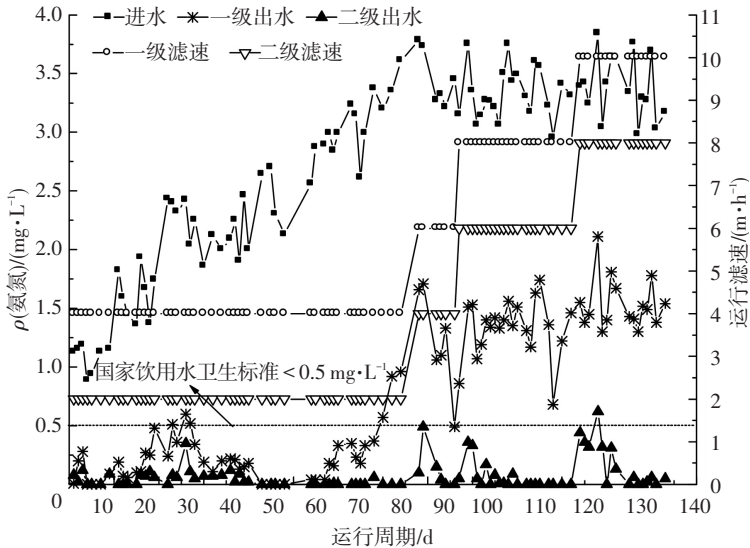


图 3 启动过程中一级滤柱和二级滤柱进出水氨氮质量浓度变化

Fig.3 Variation of $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

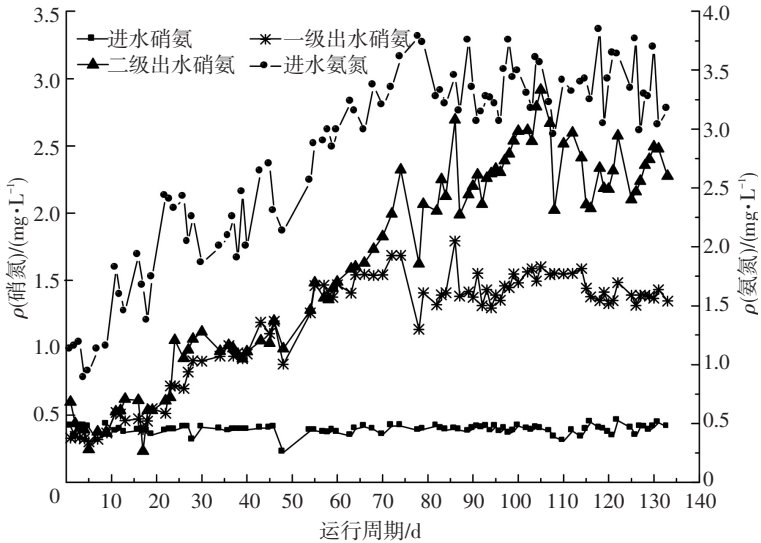


图 4 启动过程中一级滤柱和二级滤柱进出水硝氮质量浓度变化

Fig.4 Variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

表 2 滤速对氨氮去除影响

Tab.2 Effect of filtration rate on $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

一级滤柱		二级滤柱		氨氮总平均 去除率/%
滤速/ ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	平均去 除率/%	滤速/ ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	平均去 除率/%	
4	85.50	2	14.50	100
6	72.26	4	27.74	100
8	59.84	6	40.15	99.99
10	55.23	8	44.10	99.33

2.1.3 锰的去除效果

培养阶段,各级滤柱进出水锰质量浓度变化见图 5.启动初期,一级滤柱和二级滤柱对锰的平均去

除率分别为 67.78%和 32.22%,二级出水锰为零.随着进水氨氮质量浓度不断升高,氨氮对 MnOB 的活性抑制不断加强^[16],导致锰的去除率显著下降,锰在各级滤柱中的去除比重见图 6.由图 6 知,当进水氨氮平均质量浓度达 2.12 mg/L 时,一级滤柱对锰的去除率下降至 54.04%,当进水氨氮平均质量浓度提升至 3.12 mg/L 时,锰在一级滤柱中的去除率跌至 18.35%.此时,锰主要借助二级滤柱完成去除,二级滤柱滤后出水锰质量浓度为零.实验期间各级滤柱进出水 DO 见图 7,由图 7 知,各级滤柱出水尚有 DO 富余,可见一级滤柱锰去除恶化与 DO 无关,主要是受到进水氨氮质量浓度的影响.

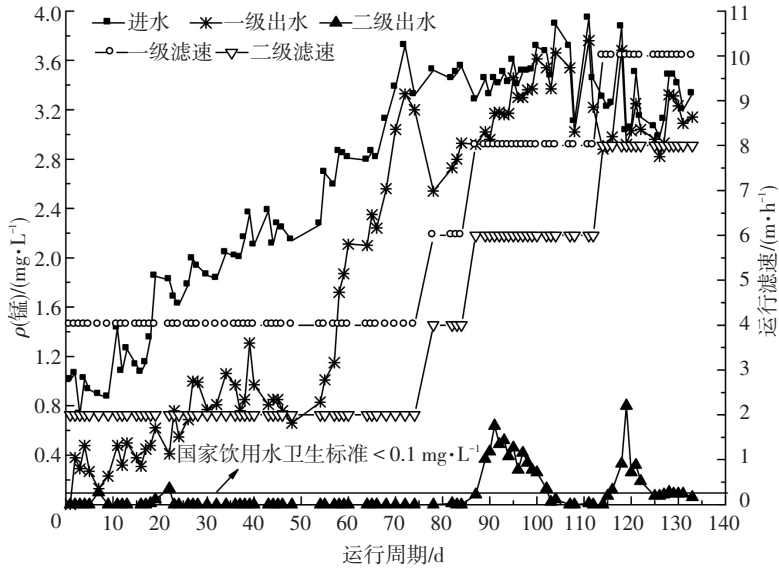


图 5 启动过程中一级滤柱和二级滤柱进出水锰质量浓度变化

Fig.5 Variation of Mn^{2+} concentration in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

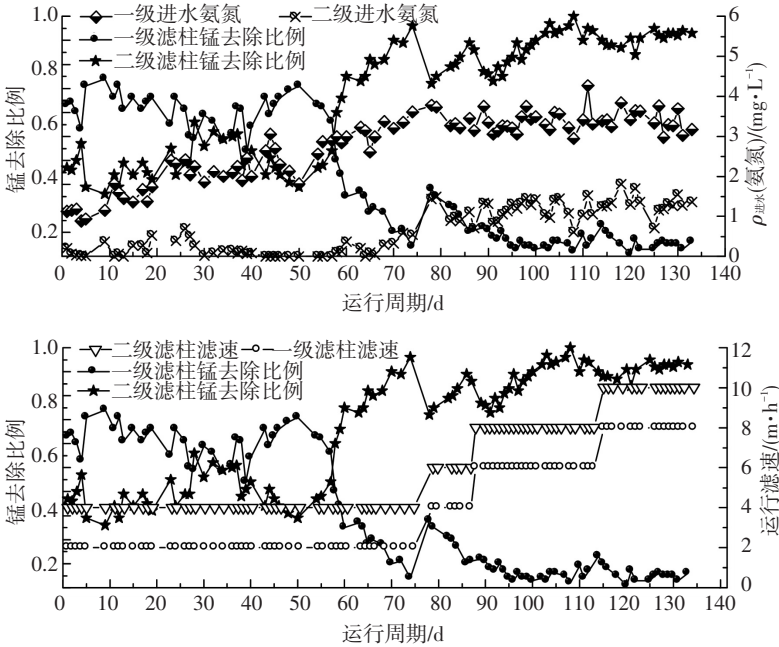


图 6 启动过程中一级滤柱和二级滤柱中锰去除比例变化

Fig.6 Variation of the removal ratio of Mn^{2+} in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

进入滤速提升培养阶段后,随着滤速增大,一级滤柱对锰的去除效果继续恶化,锰在二级滤柱中去除所占比重继续增加,滤层对锰总的去除率下降,如表 3 所示.由图 5、6 知,每次滤速提升开始的几天内,滤层对锰的去除效果最差,随着培养周期延长,当在该滤速条件下滤层培养成熟后,锰的去除率会有所提高.由于锰在生物滤层中的去除遵循零级反应规律^[32],锰的去除与进水锰质量浓度无关,出水锰质量浓度是时间 t 的减函数

$$[\text{Mn}^{2+}]_t = [\text{Mn}^{2+}]_0 - k_0 t.$$

式中: k_0 为锰氧化动力学系数, t 为 EBCT.

当进水 $[\text{Mn}^{2+}]_0$ 量一定时,EBCT 越长, Mn^{2+} 的

去除量和去除率越大.滤速提升之前,锰即已穿透一级滤柱滤层,在一级滤柱沿程都有去除,所以,对一级滤柱而言,滤层厚度 h_1 为定值,随着 v_1 的增加, h_1/v_1 减小, t_1 减少, Mn^{2+} 的去除量和去除率随之减少.但是,在二级滤柱中,当运行滤速较低时,锰在二级滤柱中上部的滤层内去除,并未穿透滤层,如图 9 所示,随着滤速 v_2 增加,锰去除所需的滤层厚度 h_2 也随之增大,两者的比值 $t_2 = h_2/v_2$ 变化较小,所以,当 h_2 小于二级滤层实际厚度时,滤速对二级滤层中锰的去除量影响很小.但是,由于二级滤柱进水锰质量浓度增加, MnOB 对 Mn^{2+} 捕捉效率增大, Mn^{2+} 在二级滤柱中的去除量和去除率会有所增加.由于滤速

提升之前,进入二级滤柱的 Mn^{2+} 较少,二级滤柱中 MnOB 的富集量不足,工艺对 Mn^{2+} 的总去除率会暂时有所下降,随着不同滤速梯度下滤层培养成熟, Mn^{2+} 的总平均去除率又呈现逐渐增大趋势。

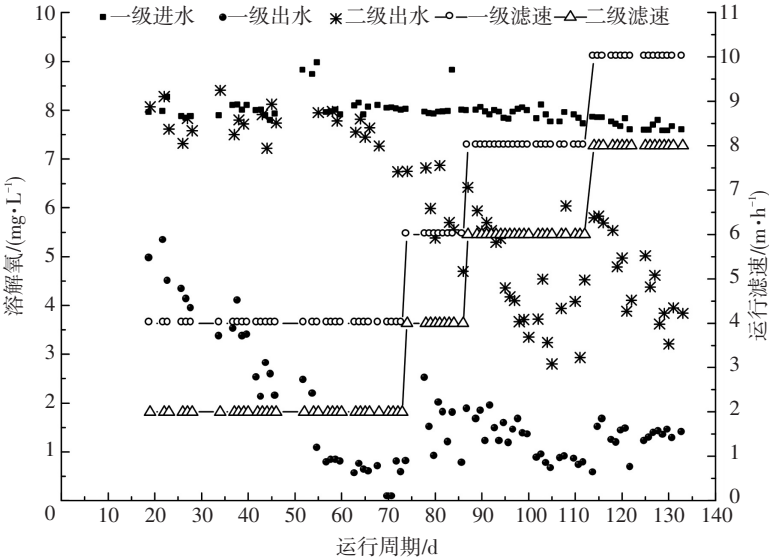


图 7 启动过程中一级滤柱和二级滤柱 DO 随滤速的变化

Fig.7 Variation of DO concentration in the primary and secondary filter columns during the process of starting up

表 3 滤速对锰的去除影响

Tab.3 Effect of filtration rate on Mn^{2+} removal

一级滤柱		二级滤柱		锰的总平均 去除率/%
滤速/ ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	平均去 除率/%	滤速/ ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	平均去 除率/%	
4	18.35	2	81.65	100
6	16.20	4	83.59	99.79
8	6.17	6	87.21	93.38
10	5.53	8	89.34	94.87

中试滤柱经过 133 d 自然驯化培养,最终出水锰合格并连续稳定超过 8 d,认为至此“两级曝气+两级过滤”净化工艺启动成功^[25-26],生物滤池对锰的净化决定着整个工艺启动周期的长短.低温(5~7.8℃)、高氨氮($\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 3.0 \text{ mg/L}$)、高铁锰($\rho(\text{总 Fe}) > 12 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 8.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) > 3.0 \text{ mg/L}$)地下水“两级曝气+两级过滤”生物净化工艺对铁锰氨的净化存在显著分级,在一级滤速 $v_1 = 10 \text{ m/h}$ 、二级滤速 $v_2 = 8 \text{ m/h}$ 条件下,铁 100%在一级滤柱中完成去除,一级和二级滤柱对氨氮去除贡献率分别为 55.23%和 44.10%,一级和二级滤柱对锰去除贡献率分别为 5.53%和 89.34%,有效产水量是所在水厂“跌水曝气+一级过滤”工艺的 2 倍,氨氮去除负荷可达 $29.66 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,锰去除负荷可达 $27.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2.2 氧化活性去除区位分析及滤层厚度和曝气方式优化

了解铁锰、氨氮在滤层内的氧化活性去除区位,可以对滤层厚度及曝气方式进行优化.为此,开展了

铁锰及氨氮的沿程去除分析,考察了滤速与铁锰氨质量浓度对铁锰氨沿程去除的影响规律。

2.2.1 质量浓度对铁锰氨氧化活性去除区位影响

不同质量浓度铁锰、氨氮在一级滤柱内沿程变化见图 8.由于铁的 ORP (<200 mV) 小于锰的 ORP (>400 mV) 和氨氮的 ORP (200~400 mV)^[17],且铁的氧化去除遵循化学氧化动力学规律^[27-32],相同滤速条件下,铁总是在一级滤柱中优先得到去除,不受进水锰和氨氮质量浓度影响.铁的氧化活性去除区位集中在一级滤柱 0~30 cm 滤层内,其中在 0~10 cm 滤层内,铁的去除量高达 72%,至滤层 50 cm 处时,铁的去除率基本达到 100%.由图 3 知,滤柱培养成熟后,当原水氨氮<2.25 mg/L 时,氨氮 100%在一级滤柱中去除.受滤层内生物量的影响,在 DO 充足的条件下,不同滤层处单位体积滤料对氨氮的去除量一定,因此,原水氨氮质量浓度越大,去除氨氮所需滤料体积越大,即所需滤层越厚.由图 8 知,随着进水氨氮质量浓度升高,氨氮的氧化活性去除区位扩大到滤层深处.当进水氨氮为 2.25 mg/L 时,一级滤柱对氨氮的去除基本达到极限,直到承托层才能去除至 0 mg/L. DO 检测表明,出水 DO > 2.5 mg/L,这时氨氮的去除量与 DO 无关,只与滤层内的生物量有关.当进水氨氮超过 3.0 mg/L 时,氨氮在滤层 100 cm 处去除速率基本为零,DO 检测表明,此处的 DO<0.75 mg/L.这时氨氮的去除量受进水 DO 的影响,DO 不足限制了滤层深处硝化菌对氨氮的去除转化.滤层越深,DO 越少,硝化菌对 DO 的网捕效果越差,利用 DO 的速率也会越低,所以,随

着滤层厚度增加,氨氮去除速率逐渐减小,当 DO (<0.75 mg/L) 极少时,氨氮的去除速率降低为零.由于氨氮的 ORP 值小于锰的 ORP 值,当滤层内 DO 不足时,氨氮率先氧化去除,锰的去除量和去除速率明显下降.由图 8 知,当进水氨氮质量浓度低于

2.25 mg/L 时,锰在一级滤柱沿程均有去除,且在滤层下部(氨氮质量浓度较低处)去除速率逐渐加快.当进水氨氮质量浓度大于 3.0 mg/L 时,锰在一级滤柱中的去除量已不足进水的 20%.这也进一步证明,高质量浓度氨氮会显著抑制 MnOB 活性^[16,24].

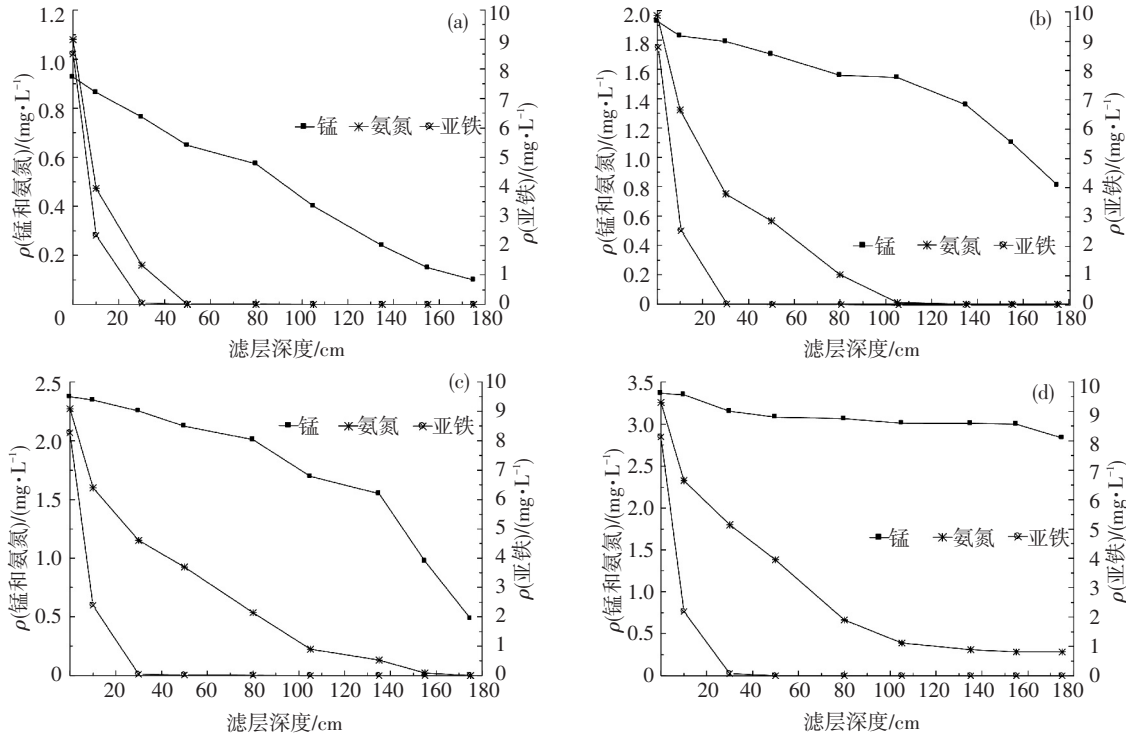


图 8 不同质量浓度铁锰和氨氮在一级滤柱中的沿程变化

Fig.8 Variation of Fe^{2+} , Mn^{2+} and $\text{NH}_3\text{-N}$ in different concentration in the primary filter column

由于一级出水不含铁,且当原水锰和氨氮质量浓度较低时,已经在一级滤柱被去除至痕量,二级滤柱只对高质量浓度锰和氨氮沿程去除情况进行分析.二级滤柱中锰和氨氮的沿程变化见图 9.在二级滤柱中,随着滤层加深, Mn^{2+} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度降低,生物对其的吸附、氧化速率降低,导致锰和氨氮在二级滤柱中的去除速率也随之变慢.二级滤柱进水氨氮质量浓度较低 (<2.25 mg/L),MnOB 的活性抑制作用被解除^[16],一级出水中的锰和氨氮在二级滤柱 0~80 cm 滤层内同步得到去除,且主要集中在 0~20 cm 滤层内.但是,氨氮和锰的氧化活性去除区位并不是固定的,当进水氨氮质量浓度增加时,氨氮的氧化活性去除区位扩大到滤层深处,MnOB 受氨氮抑制的影响,锰氧化活性去除区位随之移向更深的滤层.

MOUCHET P^[17] 认为铁锰、氨氮污染的地下水采取分级处理可以达到高效净化的目的,曾辉平等^[24] 认为一级接触氧化除铁,二级生物除锰除氨氮是两级净化铁锰、氨氮地下水的主要机制.但是笔者研究发现,一级滤柱中铁的高效去除带,氨氮也得到了同步快速去除;二级滤柱中氨氮的高效去除带,锰

也得到了同步快速去除.分析原因,铁的去除是化学接触氧化,氨氮的去除是生物硝化反应^[34-35],在 DO 充足的条件下,两者的去除是相互独立事件,可以同时得到去除.锰和氨氮在两级滤柱中的去除存在明显分级,只有当环境中的氨氮去除到某一程度 (<2.25 mg/L) 时,MnOB 的抑制作用才能解除,锰才能开始快速地大量去除,此时,当滤层内 DO 充足的条件下,锰和氨氮的去除过程也相互独立,可以实现同步去除.

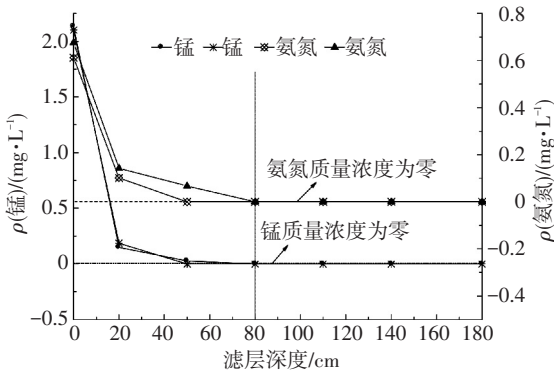


图 9 不同质量浓度锰和氨氮在二级滤柱中的沿程变化

Fig.9 Variation of Mn^{2+} and $\text{NH}_3\text{-N}$ in different concentration in the secondary filter column

2.2.2 滤速对铁锰氨氧化活性去除区位的影响

浓度提升培养阶段结束后,在高氨氮、高铁锰水质条件下梯级提升各级滤柱运行滤速,以提高产水量.不同滤速条件下铁锰氨在滤柱中的沿程变化见图 10、11.滤速增大,对铁的氧化活性去除区位影响很小,铁的氧化活性去除区位高效段依旧集中在一级滤柱 0~30 cm 滤层内.滤速越大,带入到滤层深处的 DO 和氨氮质量浓度越高,硝化菌对氨氮的降解区位随之扩大,氨氮氧化活性去除区位加深.氨氮在一级滤柱整个滤层内均有去除,但是氨氮去除高效段集中在 0~130 cm 滤层内.运行滤速越大,氨氮氧化活性去除区位越宽,滤层越深,氨氮去除速率越慢,单位体积滤料对氨氮的去

除量也越少.一级出水中的氨氮集中在二级滤柱 0~50 cm 滤层内去除,至 100 cm 滤层时,可被去除至痕量.由于氨氮对 MnOB 活性的抑制,锰在一级滤柱中的去除量有限,氧化活性去除区位随运行滤速提升变化较小,锰主要集中在二级滤柱中去除.二级滤柱中,滤速越大,锰的氧化活性去除区位越宽,锰去除至达标所需要的滤层越厚.由 DO 沿程变化情况知,滤速增大可以将更多的 DO 带入滤层深处,但是由于 EBCT 减少、水流剪切力增大,致使 MnOB 对锰的氧化作用时间缩短,对 DO 和 Mn^{2+} 的吸附、利用速率下降,因此,锰的氧化去除率和去除速率随滤速增加而降低,滤速为 8 m/h 时,锰直到承托层处才能处理达标.

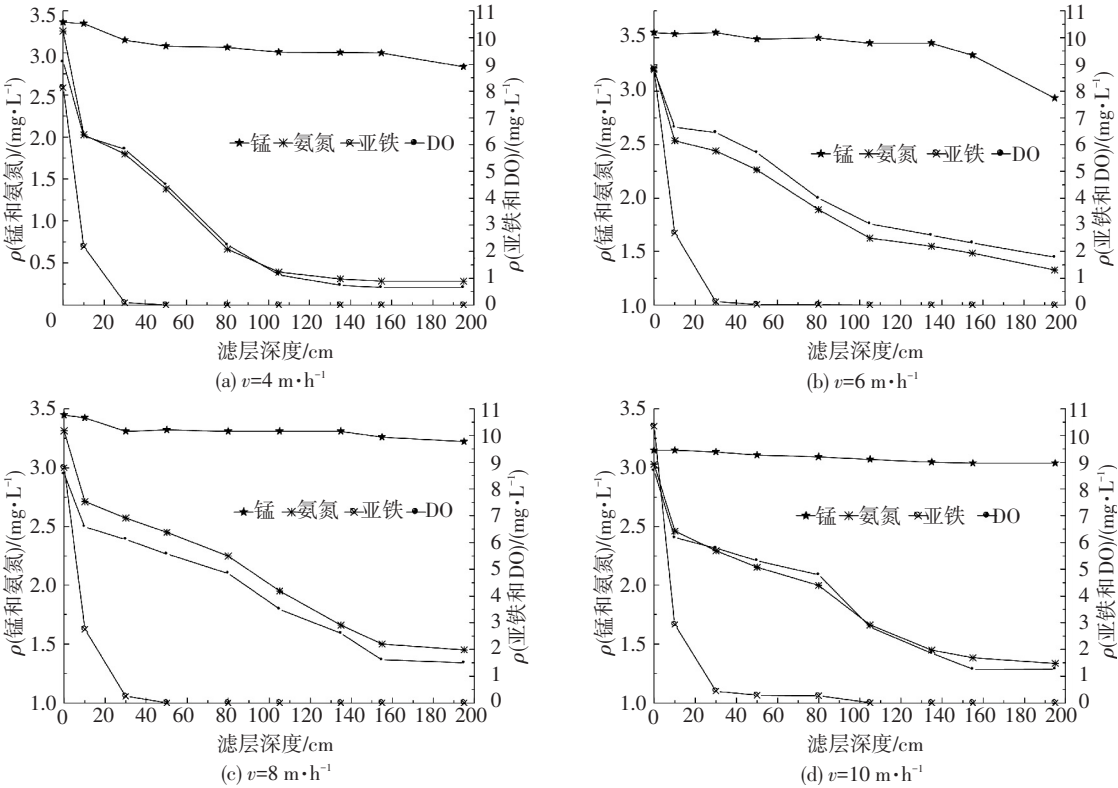


图 10 不同滤速条件下铁、锰和氨氮在一级滤柱中的沿程变化

Fig.10 Variation of Fe^{2+} , Mn^{2+} and NH_3-N in the primary filter column under different filtration conditions

2.2.3 滤层厚度和曝气方式优化

中试“两级曝气+两级过滤”反应器经过 133 d 启动,获得成功.工程上,笔者对低温高铁锰氨氮 ($t < 7.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho(\text{总 Fe}) > 12\text{ mg/L}$, $\rho(Fe^{2+}) > 8.0\text{ mg/L}$, $\rho(Mn^{2+}) > 3.0\text{ mg/L}$, $\rho(NH_3-N) > 3.0\text{ mg/L}$) 地下水两级净化工艺的滤池滤层厚度和曝气方式提出了优化设计.

根据铁锰、氨氮氧化活性去除区位,铁在一级滤池 0~30 cm 滤层内快速去除,至滤层 50 cm 处被去除至痕量,氨氮在一级滤池全程都有去除,而 MnOB 活性由于受到高质量浓度氨氮的抑制,在一级滤池中的去除量极其有限,一级滤池滤层厚度对锰的去

除影响较小,因此,一级滤池的滤层厚度应该主要根据氨氮负荷进行设计.氨氮在一级滤池中的去除速率随滤层加深而减慢,单位体积滤料对氨氮的去除量也迅速减少,尤其是 135 cm 滤层以下,由于 DO 稀少,对水质净化意义不大,所以,一级滤池滤层设计厚度并非越厚越好,应该根据进水 DO 情况进行优化,建议控制在 135~150 cm.一级滤池承担了 100% 的铁和 55.23% 的氨氮去除任务,由图 10 知,一级滤池对 DO 的消耗量较大,因此,一级曝气应该采取喷淋曝气等强曝气措施,使进水 DO 量达到 8 mg/L 以上.当然,在 DO 充足的条件下,滤层适当加厚有利于氨氮和锰的去除.根据铁锰、氨氮氧化活

性去除区位,当滤池培养成熟后,铁在一级滤池即已去除至痕量,氨氮在二级滤池 40 cm 滤层处达标,至 100 cm 滤层处去除至痕量,而锰需要在二级滤池承托层处才能处理达标.因此,二级滤池滤层厚度设计应该根据锰的去除情况确定,建议滤层设计 150 cm 厚.二级滤池承担了 44.10%的氨氮和 94.87%的锰去除任务,根据图 11 知,二级滤池中 DO 充足,出水尚有 4 mg/L 的 DO 富余,因此,二级曝气理论上只要达到 5~6 mg/L 即能满足实际需要.但是,由于生物对低质量浓度 DO 的网捕、利用率低,且容易受

到滤速的影响,实际生产中二级曝气后的 DO 量最好能达到理论设计值的 1.5 倍^[36-37],即 7.5~9.0 mg/L.此外,二级出水有一定的 DO 富余,利于提高滤池整体的抗冲击负荷能力,因此,建议二级曝气也采取喷淋等强曝气措施.当然,DO 越高,滤层越厚,氨氮和锰的去除越彻底,抵抗一定范围内水质波动的能力也就越强,出水浊度也越好.因此,“两级曝气+两级过滤”工艺的曝气方式和滤池滤层厚度可以根据以上规律,并结合实际工程中的水质情况、产水量要求等条件具体分析确定.

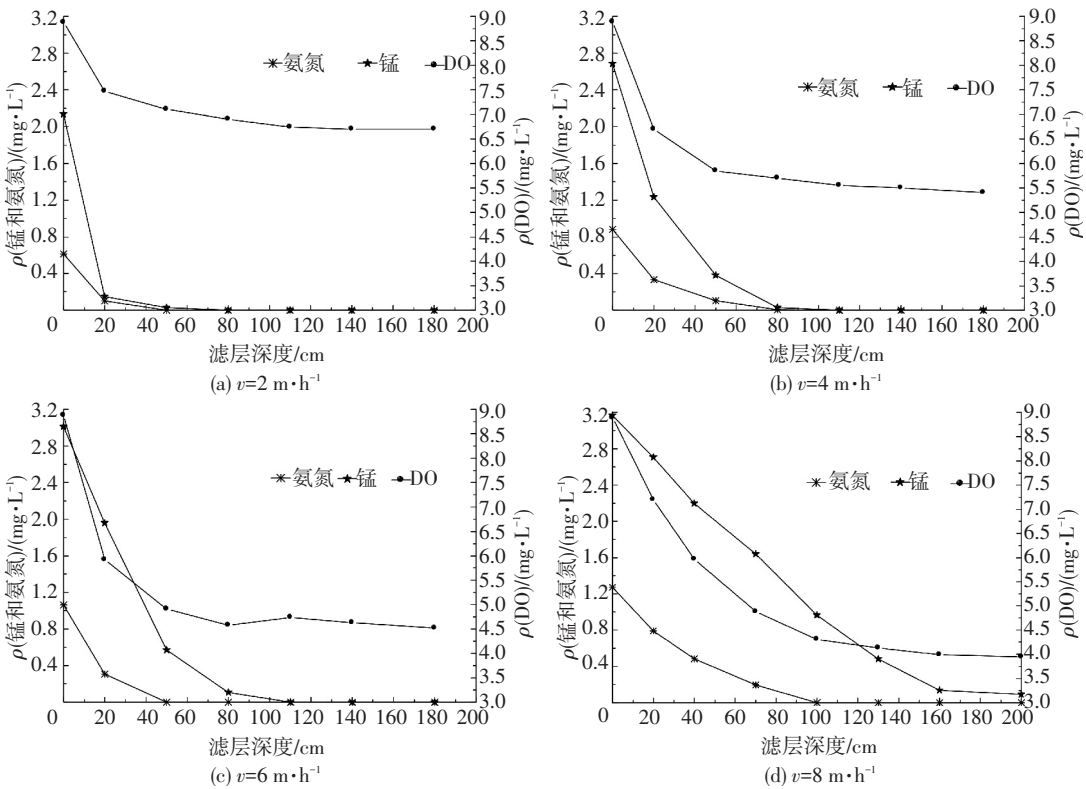


图 11 不同滤速条件下锰和氨氮在二级滤柱中的沿程变化
Fig.11 Variation of Mn^{2+} and $\text{NH}_3\text{-N}$ in the secondary filter column under different filtration conditions

3 结 论

- 1) 寒冷地区低温(5~7.8 ℃)、高氨氮($\rho(\text{NH}_3\text{-N}) > 3.0 \text{ mg/L}$)、高铁锰($\rho(\text{总 Fe}) > 12 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) > 8.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) > 3.0 \text{ mg/L}$)地下水“两级曝气+两级过滤”生物净化工艺经过 133 d 自然驯化培养可启动成功,氨氮去除负荷可达 $29.66 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,锰去除负荷可达 $27.08 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,产能达到了单级处理工艺的2倍.地下水中锰质量浓度是影响启动周期长短的主要因素.
- 2) 铁锰、氨氮在“两级曝气+两级过滤”工艺中的去除存在显著分级.铁主要集中在一级滤池 0~30 cm 滤层内去除,50 cm 滤层处可去除至痕量.55.23%的氨氮在一级滤柱中去除,主要集中在滤层 0~135 cm 段,44.10%的氨氮在二级滤柱中去除,主

- 要集中在滤层 0~50 cm 段.锰在各级滤柱中的去除比例和氧化活性去除区位受进水氨氮质量浓度及滤速影响较大,当氨氮质量浓度 $> 2.25 \text{ mg/L}$ 时,会显著抑制 MnOB 的活性.滤柱启动成功后,仅有 5.53%的锰在一级滤柱中去除,89.34%的锰在二级滤柱中去除.
- 3) 低温高氨氮高铁锰地下水采用两级净化工艺可实现稳定运行.建议一级滤池滤层设计 135~150 cm 厚,采取喷淋曝气等强曝气措施,使进水 DO 达到 8 mg/L 以上.建议二级滤池滤层设计 150 cm 厚,也采取喷淋曝气等强曝气措施,使滤后水有 3~4 mg/L 的 DO 富余,以提高滤池抵抗水质波动的能力.在 DO 充足的条件下,滤层越厚,氨氮和锰的去除率越高,抗冲击负荷能力也就越强.

参考文献

[1] TEKERLEKOPOUL A G, VAYENAS D V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters[J]. Desalination, 2007, 210(1/2/3): 225-235.DOI:10.1016/j.desal.2006.05.047.

[2] CSANADY M. Nitrite formation and bacteriological deterioration of water quality in distribution networks[J]. Water Supply, 1992, 10(3): 39-43.

[3] 李冬, 杨宏, 张杰. 首座大型生物除铁除锰水厂实践[J]. 中国工程科学, 2003, 5(7): 53-57.

LI Dong, YANG Hong, ZHANG Jie. Realization of the first water plant with biological removal of iron and manganese[J]. Engineering Science, 2003, 5(7): 53-57.

[4] 李冬, 张杰, 王洪涛, 等. 生物除铁除锰滤池的快速启动研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(12): 35-38.

LI Dong, ZHANG Jie, WANG Hongtao, et al. Quick start-up of filter for biological removal of iron and manganese[J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(12): 35-38.

[5] 唐玉兰, 和娟娟, 武卫斌, 等. 曝气生物滤池同步除铁锰和氨氮[J]. 化工学报, 2011, 62(3): 792-796.

TANG Yulan, HE Juanjuan, WU Weibin, et al. Simultaneous removal of iron, manganese and ammonia in biological aerated filter[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2011, 62(3): 792-796.

[6] TEKERLEKOPOUL A G, VAYENAS D V. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 39(1): 215-220.DOI:10.1016/j.bej.2007.09.005.

[7] 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.

LI Dong, YANG Hong, ZHANG Jie. Study on Simultaneous Removal of Fe ~ (2+) and Mn ~ (2+) from Groundwater in the biological filtering layer[J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(8): 1-5.

[8] 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): 78-84.

ZENG Huiping, LI Dong, LI Xiangkun, et al. Biological removal of high-concentration Fe, Mn and NH₄⁺-N from groundwater using single filter[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(17): 78-84.

[9] TEKERLEKOPOUL A G, PAVLOU S, VAYENAS D V. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: A review [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(5): 751-773.

[10] DU Xing, LIU Guangyang, QU Fangshu, et al. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling[J]. Desalination, 2016. DOI:10.1016/j.desal.2016.03.002.

[11] 危润初, 肖长来, 梁秀娟. 吉林市城区地下水污染时空演化[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 417-423.

WEI Runchu, XIAO Changlai, LIANG Xiujuan. Spatio-temporal evolution of groundwater pollution in the urban areas of Jilin City[J]. China Environmental Science, 2014, 34(2): 417-423.

[12] 燕博. 傍河地下水水质特征与铁锰去除研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2010.

YAN Bo. Water quality characteristic and removes of Fe and Mn in groundwater resource fields near the river [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.

[13] 钱洪智. 不同饮用水水源氯化消毒副产物的特征与风险评价[D]. 杭州:浙江大学, 2013.

QIAN Hongzhi. The characteristics and risk assessment of DBPs in different chlorination drinking water source[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[14] 周国华, 颜文华, 刘艳球, 等. 微污染源中的氨氮及其处理技术[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 91-93.

ZHOU Guohua, WANYAN Hua, LIU Yanqiu, et al. Ammonia-nitrogen and its treatment in micro-polluted water source [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(6): 91-93.

[15] 张文妍, 朱亮薛, 薛红琴. 微污染源水生物预处理氨氮去除影响因素探讨[J]. 给水排水, 2002, 28(11): 1-3.

ZHANG Wenyang, ZHU Liangxue, XUE Hongqin. Influencing factors on ammonium removal in biological pre-treatment of slightly polluted raw water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2002, 28(11): 1-3.

[16] GOUZINIS A, KOSMIDINS N, VAYENAS D V, et al. Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter[J]. Water Research, 1998, 32(8): 2442-2450.

[17] MOUCHET P. From conventional to biological of iron and manganese in France[J]. Journal AWWA, 1992, 84(4): 158-167.

[18] 程庆峰. 高铁锰氨氮地下水净化工艺优化及菌群结构研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.

CHENG Qingfeng. Optimization of purifying filter of groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia and the investigation of microbial community structure [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[19] ŠTEMBAL T, MARKIĆ M, BRIŠKI F, et al. Rapid start-up of biofilters for removal of ammonium, iron and manganese from ground water[J]. Journal of Water Supply Research and Technology, 2004, 53(7): 509-518.

[20] RATKOWSKY D A, LOWRY R K, MCMEEKIN T A, et al. Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range [J]. Journal of Bacteriology, 1983, 154(3): 1222-1226.

[21] RATKOWSKY D A, OLLEY J, MCMEEKIN T A, et al. Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures[J]. Journal of Bacteriology, 1982, 149(1): 1-5.

[22] 李冬, 路健, 梁雨雯, 等. 低温生物除铁除锰工艺快速启动与滤速的探求[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 82-86.

LI Dong, LU Jian, LIANG Yuwen, et al. Quick start-up and filter speed searching of biological iron and manganese removal process [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 82-86.

[23] 蔡言安. 含铁锰氨氮地下水生物净化实验研究[D]. 北京:北京工业大学, 2015.

CAI Yan'an. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater by using biofiltration technology [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2015.

[24] 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.

ZENG Huiping, LI Dong, GAO Yuantao, et al. Two-stage purification of groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(11): 142-144.

[25] MANN A T, MENDOZA-E SPINOSA L, STEPHENSON T. Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state conditions [J]. Water Research, 1999, 33 (4): 1108-1113.

[26] FDZ-POLANCO F, MENDEZ E, VILLAYERDE S, et al. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification [J]. Water Research, 2000, 34 (16): 4081-4089.

[27] 李冬, 曾辉平. 高铁高锰地下水生物净化技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015: 37-38.

LI Dong, ZENG Huiping. Biological purification technology of groundwater containing high concentrations of iron, manganese and ammonia nitrogen [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2015: 37-38.

[28] MICHALAKOS G D, NIEVA J M, VAYENAS D V, et al. Removal of iron from potable water using a trickling filter [J]. Water Research, 1997, 31(5): 991-996.

[29] 张杰, 杨宏, 李冬, 等. 生物滤层中 Fe^{2+} 的作用及对除锰的影响 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(9): 14-16.

ZHANG Jie, YANG Hong, LI Dong, et al. The function of Fe^{2+} and its effect on manganese removal in biofilter bed [J]. China Water & Wastewater, 2001, 17(9): 14-16.

[30] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 19-23.

XU Baojiu, LONG Tengrui. Contemporary water and wastewater treatment [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2000: 19-23.

[31] 禹丽娥. 地下水生物除铁效果及其动力学研究 [J]. 供水技术, 2009, 3(3): 19-21.

YU Li'e. Efficiency and kinetics of iron removal by biofilter in groundwater [J]. Water Technology, 2009, 3(3): 19-21.

[32] 薛罡, 赵洪宾. 地下水中生物除锰的最佳运行条件及动力学 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(Z1): 85-87.

XUE Gang, ZHAO Hongbin. Optimal operational conditions and dynamics for biological manganese removal from ground water [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(Z1): 85-87.

[33] CAI Yan'an, LI Dong, LIANG Yuwen, et al. Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn and ammonia removal and bacterial community analysis [J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 149-155. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.025.

[34] 程庆锋, 李冬, 李相昆, 等. 高铁锰氨氮地下水生物净化滤池的快速启动 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(8): 23-27.

CHENG Qingfeng, LI Dong, LI Xiangkun, et al. Rapid start-up of biological purifying filter of groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(8): 23-27.

[35] 程庆锋, 李冬, 李相昆, 等. 净化高铁锰伴生氨氮地下水的生物滤池快速启动 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(7): 41-44.

CHENG Qingfeng, LI Dong, LI Xiangkun, et al. Rapid Start-up of biofilter purifying groundwater containing high concentrations of iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(7): 41-44.

[36] 李灿波. 溶解氧对含氨氮地下水生物除铁除锰效果的影响 [J]. 供水技术, 2009, 3(3): 16-18.

LI Canbo. Effects of dissolved oxygen in water on the removal of iron and manganese by biofilter for ground water with ammonia nitrogen [J]. Water Technology, 2009, 3(3): 16-18.

[37] 张健林. 生物净化地下水中铁锰和有机物的实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

ZHANG Jianlin. The research on removal of iron, manganese and organic matter in ground water using biological cleaning [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

(编辑 刘 彤)