

净化低温含铁高锰地下水锰极限浓度的探求

王玉林¹, 李冬¹, 杨航², 曾辉平¹, 张杰^{1,2}

(1. 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, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 采用生物除铁除锰滤池处理低温含铁高锰地下水, 考察了不同滤速下锰的极限浓度。以滤柱模拟水厂滤池, 在水温为 5~6℃、溶解氧为 8.3~8.5 mg/L、进水总铁为 0.5~3.0 mg/L 的条件下, 当滤速分别为 6、7、8 m/h 时, 锰的极限浓度分别为 (8.0~8.5)、(7.0~7.5)、(6.0~6.5) mg/L; 进水总铁为 12~20 mg/L 时锰的极限浓度为 (5.0~5.5)、(4.3~4.7)、(3.5~3.8) mg/L。沿程分析发现: 随着进水锰浓度的升高, 锰的去除带逐渐向下延伸; 沿滤层向下一一定深度, 相同厚度滤料的除锰量逐渐减少; 锰浓度升高过程中对除铁无影响。在滤层厚度和温度一定的条件下, 锰的极限浓度受进水总铁浓度和滤速的影响, 进水总铁浓度和滤速较低时其极限浓度较高。

关键词: 低温; 除铁除锰; 地下水; 锰极限浓度

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0017-05

Maximum Manganese Concentration in Biofilter for Treatment of Low-temperature Groundwater Containing Iron and High Concentration of Manganese

WANG Yu-lin¹, LI Dong¹, YANG Hang², ZENG Hui-ping¹, 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: A pilot-scale biofilter was constructed to investigate the maximum manganese concentration in the treatment of low-temperature groundwater containing iron and high concentration of manganese. The experimental conditions were as follows: temperature was 5 to 6℃, and the dissolved oxygen in influent was 8.3 to 8.5 mg/L. When the filtration rate was 6, 7 and 8 m/h, respectively, the maximum concentration of manganese with the total iron concentration of 0.5 to 3.0 mg/L was 8.0 to 8.5 mg/L, 7.0 to 7.5 mg/L and 6.0 to 6.5 mg/L, respectively, and the maximum concentration of manganese with the total iron concentration of 12 to 20 mg/L was 5.0 to 5.5 mg/L, 4.3 to 4.7 mg/L and 3.5 to 3.8 mg/L, respectively. The manganese removal band was gradually extended downward and there was no influence of manganese concentration increasing in influent on iron removal; along the filter depth, manganese removal quantity was reduced in the same depth of the filter. The maximum concentration of manganese was limited by the concentration of total iron in influent and the filtration rate under the condition of the given filter layer thickness and temperature. When the concentration of total iron in influent

and the filtration rate were low, the maximum concentration of manganese could be high.

Key words: low temperature; Fe and Mn removal; groundwater; maximum manganese concentration

我国含铁含锰地下水分布广泛且各地区地下水中的铁浓度差异大,一些地区还属于典型低温地下水^[1,2],这对生物除铁除锰技术的应用造成困难,此种水质的铁、锰生物净化更是世界性的问题。因此明确应用生物除铁除锰技术处理这种低温含铁高锰地下水时锰的极限负荷,对生物除铁除锰技术的推广具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用有机玻璃滤柱模拟生产滤池。滤柱直径为250 mm,高为3 000 mm;底部为200 mm厚鹅卵石承托层,粒径为10~30 mm;滤柱内填充双层滤料,上层为300 mm厚无烟煤,粒径为1.5~2.5 mm;下层为1 200 mm厚锰砂,粒径为0.8~1.0 mm;每隔100 mm设一个取样口。靠近顶部设有混合器,混合器的长、宽、高分别为150、100、150 mm,用于混合进水和硫酸锰溶液。配药水箱容积为20 L,用于储存硫酸锰溶液,配药水箱内有蠕动泵,用于将硫酸锰溶液泵入混合器。试验装置如图1所示。

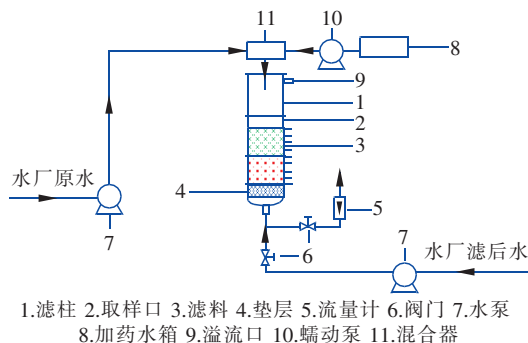


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 试验方法

试验采用已培养成熟的生物滤柱,首先通入水厂高铁高锰地下水,之后通入经预处理后的低铁高锰地下水。为提高进水中锰的浓度,采用 MnSO_4 配制 Mn^{2+} 浓度为20 g/L的溶液,通过加药水箱和蠕动泵将 MnSO_4 溶液泵入滤柱上部的混合器内,并与曝气后的原水和预处理水混合。期间反冲洗周期、强度和根据试验情况微调。每天检测进、出水

中的总Fe(TFe)、 Mn^{2+} 、溶解氧、pH值,每周测两次沿程TFe、 Mn^{2+} 的浓度,分别分析高铁高锰进水和低铁高锰进水下滤柱出水铁、锰浓度的变化。

1.3 试验水质

试验在佳木斯市某水厂进行,采用该水厂跌水曝气池出水作为本试验的处理水。装置进水为原水和原水经预处理后加入硫酸锰的高铁高锰地下水和低铁高锰地下水。具体水质见表1。

表1 试验进水水质

Tab.1 Detailed parameter values of experimental water

项目	TFe/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Fe^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mn^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	DO/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH值	$T/^\circ\text{C}$
原水	14~20	8~10	0.8~1.2	8.3~8.5	6.1~6.6	5~6
预处理水	0.5~3	<2	0.8~1.2	8.3~8.5	6.1~6.6	5~6

1.4 检测项目和方法

TFe:原子吸收分光光度法; Fe^{2+} :二氮杂菲分光光度法; Mn^{2+} :原子吸收分光光度法;DO、pH值、ORP:便携式测定仪。

2 结果与讨论

2.1 滤柱对TFe的去除效果

当进水TFe平均浓度分别为1.853、14.811 mg/L时,虽然其浓度波动较大,但对TFe均表现出很好的去除效果,去除率达95%以上。因为在中性pH值条件下,地下水中的铁主要是依靠接触氧化的方式被去除,所以出水铁浓度很容易就能合格。

2.2 滤柱对 Mn^{2+} 的去除效果

试验分为A、B、C三个阶段,滤速分别为6、7、8 m/h(高铁)或8、7、6 m/h(低铁),逐渐增加进水中的锰浓度,前期每次的增幅为0.5~0.8 mg/L,后期接近滤层的除锰极限浓度时,每次的增幅在0.5 mg/L以下,每24 h检测相应的滤后水锰浓度。

2.2.1 高铁、不同滤速下 Mn^{2+} 的极限去除浓度

A阶段的滤速为6 m/h,在前20 d滤柱进水锰浓度维持在1.0~1.5 mg/L之间,以促进滤层对低温高铁高锰进水水质的适应;之后逐渐提高进水锰浓度,每次提高约0.5 mg/L,前期每次提升幅度较小以加强滤柱对进水锰浓度波动的适应,且每次提

高进水锰浓度后至少运行一周左右,以保证出水锰浓度不超标。在后期滤层内锰氧化菌无论数量还是活性都已经很高,完全适应低温高铁高锰的进水水质,所以锰浓度提升量较大,但同样必须保证每次提升进水锰浓度后至少运行一周以上。结果见图2。

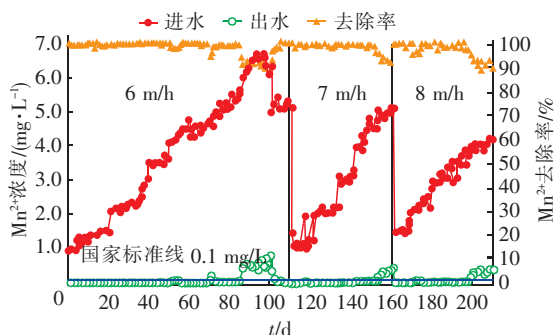


图2 高铁浓度下进、出水锰浓度变化及其去除率

Fig. 2 Variation of manganese concentration and removal rate during high concentration of iron in influent

从图2可以看出,75 d之前出水锰浓度一直合格,表明成熟生物滤层对进水锰浓度的升高适应较快,抗冲击能力较强。而在75~85 d之间,进水锰浓度缓慢升高,提升幅度控制在0.3 mg/L以下,此时出水锰浓度在0.1 mg/L左右波动。第85天进水锰浓度提高到5.55 mg/L,出水锰浓度为0.08 mg/L;第86天进水锰浓度提高到5.92 mg/L,出水锰浓度升高到0.42 mg/L,远远超过了饮用水标准(0.1 mg/L),在此后的16 d进水锰浓度维持在5.50~6.50 mg/L之间,但滤柱出水锰浓度一直不合格,甚至高达0.80 mg/L。将 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 的理论耗氧量分别为0.143、0.29 mg/L^[3],第86天进水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的理论耗氧量为3.73 mg/L,远远低于进水中的8.3 mg/L,所以在滤层厚度和温度一定的条件下,出水锰浓度超标并不是由于进水中溶解氧不足,而是进水锰浓度超过了滤层所能负担的极限浓度。第100天之后,逐渐将进水锰浓度降低到5.0 mg/L左右,滤柱出水锰浓度也逐渐降至0.1 mg/L以下。所以在此低温、高铁高锰环境及6 m/h滤速下锰的极限浓度为5.0~5.5 mg/L。

在B阶段和C阶段,由于滤层对低温、高铁锰水质已经适应,所以进水锰浓度升高幅度较大。当滤速为7 m/h,进水锰浓度在4.3~4.7 mg/L之间时,出水锰浓度在0.1 mg/L左右波动,而进水锰浓度在4.8 mg/L以上时,出水锰浓度已不合格,此后出水锰浓度并没有明显下降,所以此时的锰极限浓

度为4.3~4.7 mg/L;提高滤速至8 m/h,当进水锰浓度在3.5~3.8 mg/L之间时,出水锰浓度在0.1 mg/L左右波动,而进水锰浓度在3.9 mg/L以上时,出水锰浓度已不合格,此后出水锰浓度并没有明显下降,所以此时的锰极限浓度为3.5~3.8 mg/L。

有研究表明,当生物除铁除锰滤池的进水总铁浓度为6~10 mg/L、水温为8~10℃时,生物滤层能负担的进水锰浓度为7.5 mg/L^[4],较笔者得到的结果要高。这一方面是因为低温不利于除铁除锰菌的繁殖,另一方面进水中的TFe浓度过高加快了滤池的堵塞,缩短了反冲洗时间,频繁的反冲不利于除锰菌的生长^[5],这些都增加了除锰的难度。本试验在5~6℃和6 m/h滤速下所能达到的极限锰浓度为5.0~5.5 mg/L,虽然比7.5 mg/L的去除值要低一些,但已经高于黑龙江某地区地下水5 mg/L的锰含量,所以对于以高铁高锰著称的东北地区应用生物除铁除锰技术具有一定的参考价值。

2.2.2 低铁、不同滤速下 Mn^{2+} 的极限去除浓度

在A阶段,由于滤柱已培养成熟并稳定运行一段时间,所以前期的进水锰浓度就较高。与2.2.1节相似,试验前期每次进水锰浓度的提升幅度较小以利于滤柱对进水锰波动的适应,后期因为滤层内锰氧化菌已经适应低温、低铁、高锰的进水水质,所以进水锰浓度提升幅度较大,每次滤柱进水锰浓度提高后至少运行一周左右再进行下一次的提升,从而保证出水锰浓度不超标。结果见图3。

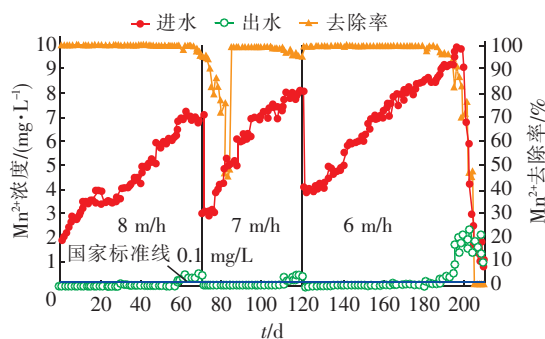


图3 低铁浓度下进、出水锰浓度及其去除率的变化

Fig. 3 Variation of manganese concentration and removal rate during low concentration of iron in influent

由图3可知,前50 d滤柱出水锰浓度波动很小,出水锰合格,去除率在95%以上,生物滤层表现出很强的除锰能力。第51~58天,进水锰浓度升至6.0~6.5 mg/L,出水锰浓度开始在0.1 mg/L左右波动,运行一周后进一步提升进水锰浓度至6.88

mg/L左右,出水锰浓度升至0.35 mg/L,之后无明显降低,所以此时锰极限浓度为6.0~6.5 mg/L。

在B阶段的前期进水锰浓度提升幅度较大,出水锰一直合格。在第100~110天进水锰浓度升至7.0~7.5 mg/L之间时,出水锰浓度开始在0.1 mg/L左右波动;运行一周之后进一步提升进水锰浓度至7.75~8.0 mg/L,而出水锰浓度升高至0.18 mg/L,并在此后无明显降低,所以此时的锰极限浓度为7.0~7.5 mg/L。

在C阶段将滤速降至6 m/h,当进水锰浓度低于8.0 mg/L时,滤柱出水锰浓度波动很小,除了偶尔由于提升进水锰浓度导致的不合格外,其余时间出水全部合格,表明成熟生物滤层对进水锰浓度的提升适应较快,抗冲击能力较强。第170~180天,进水锰浓度维持在8.0~8.5 mg/L之间,出水锰浓度在0.1 mg/L上下波动,并不能稳定达标。表明此时的锰负荷已接近滤层的极限值。第181天之后,进水锰浓度升高至8.6 mg/L以上,出水锰浓度也开始高于0.1 mg/L且有持续升高的趋势,锰去除率急剧下降,此现象表明生物滤层已经遭到了破坏。第190天之后,进水锰浓度升至9.0 mg/L以上时,出水锰浓度急剧升高,最大值达到2.2 mg/L左右,由此可见其滤层破坏很严重。分析原因,生物滤层对高锰浓度冲击负荷具有一定的滞后性,首先锰氧化菌本身具有一定的适应性,进水锰浓度在其极限负荷值以内时,能够抵抗冲击负荷,如果进水锰浓度持续超过其极限负荷值,就会导致锰氧化菌的逐渐死亡;其次,成熟生物滤层内锰氧化菌数量相当庞大,短期内少数锰氧化菌的死亡并不能对整个滤层的除锰能力产生较大影响^[2]。事实表明,滤层在之前的试验过程中就已经受到一定程度的损伤,第186天之后,滤层破坏结果完全暴露出来,第200天之后,尽管进水锰浓度持续降低至1.0 mg/L左右,但出水锰浓度依旧不合格且和进水锰浓度相当,主要由于 Fe^{2+} 与高价锰氧化物发生氧化还原反应生成 Mn^{2+} ,从而导致出水锰浓度甚至稍高于进水锰浓度。将 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 的理论耗氧量分别为0.143、0.29 mg/L^[3],第181天进水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的理论耗氧量为2.80 mg/L,远低于进水中的溶解氧浓度(约8.3 mg/L),所以进水溶解氧同样不是限制滤层除锰能力的因素。由以上分析可知,此时滤层的极限锰浓度为8.0~8.5 mg/L。

有研究表明,在高铁环境下生物滤层能负担的进水锰浓度在12~14 mg/L,但这是在温度为20℃、进水铁浓度为0.5 mg/L、滤速为5 m/h的条件下获得的。所以,结合2.2.1节的结果可知,进水铁浓度和滤速是影响除锰量的关键因素,进水中的总铁浓度和滤速过高加快了滤池的堵塞,缩短了反冲洗时间,频繁的反冲不利于除锰菌的生长^[5]。

2.3 Mn^{2+} 沿程去除效果

对 Mn^{2+} 的沿程去除效果如图4所示。

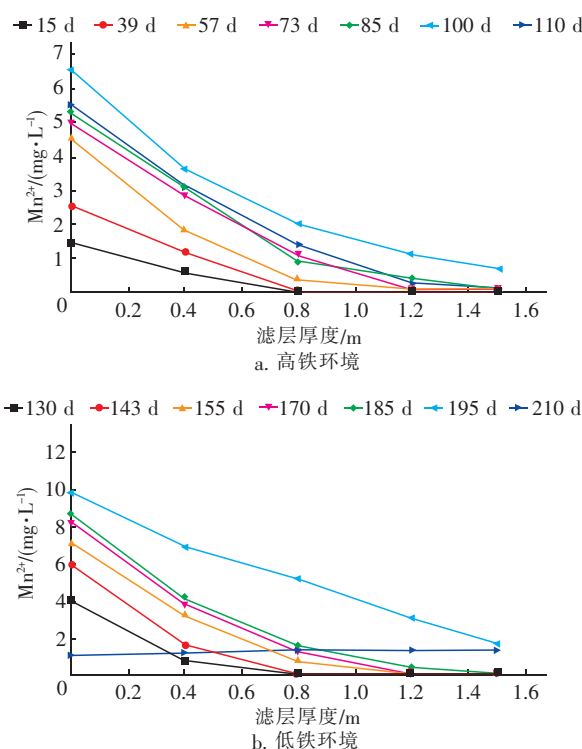


图4 不同铁浓度环境下 Mn^{2+} 的沿程去除分析

Fig. 4 Mn^{2+} analysis along filter during low and high concentration of iron in influent

高铁环境下前期锰主要在0~800 mm滤层被去除,而在高铁环境下前期锰主要在0~400 mm滤层被去除。之后随着进水锰浓度的升高,800 mm滤层处的锰浓度远大于0.1 mg/L,表明800 mm厚的滤层已不能完全去除进水中的锰,锰的主要去除区域开始下移。前39 d,0~400 mm滤层并没有达到最大去除量,自第57天开始0~400 mm滤层的锰去除量分别为2.65、2.75、2.99、3.21、2.64 mg/L,去除量有所增加,当然第110天例外,分析原因可能是第85天之后,持续的高进水锰浓度已经对滤层造成一定程度的损伤,导致锰氧化菌死亡。自第73天开始,800 mm滤层处的锰浓度已超过1.0 mg/L,

400~800 mm 滤层的锰去除量分别为 1.70、1.65、1.63、1.37 mg/L,除第 110 天偏低外,其余的去除量比较接近。第 85 天,1 200 mm 滤层处的锰浓度超过了 0.3 mg/L,即 1 200 mm 滤层厚度已无法完全去除进水中的锰,剩余的锰只能依靠余下的 300 mm 厚滤层去除。由图 4(a)可以发现,随着进水锰浓度的升高,1 200 mm 以下滤层并没有太大的除锰能力,研究表明锰氧化菌在滤层的分布是有规律的,由于滤层底部溶解氧量偏低,所以锰氧化菌基本处于滤层中上部。第 101 天之后,1 200 mm 滤层处的锰浓度超过了 1.0 mg/L,1 500 mm 处锰浓度为 0.68 mg/L,即这段时间 800~1 200 mm 滤层达到了最大去除量,分别为 0.90、1.14 mg/L,此时进水锰浓度已超过滤层的极限负荷值。

而在高铁环境下运行 170 d 后 400~800 mm 滤层的锰去除量分别为 2.60、2.54、1.70 mg/L,去除量相差较大,分析是由于前期持续的高锰浓度已经对滤层造成一定程度的损伤,导致滤层内少数锰氧化菌死亡,且在第 185 天之后这种损伤逐渐体现出来。自第 195 天开始,1 200 mm 滤层处锰浓度超过了 3.0 mg/L,此时滤柱出水锰浓度高达 1.75 mg/L,而在第 210 天滤层锰沿程去除曲线几乎水平,且锰浓度沿程甚至有增大的趋势,此时的滤层已经崩溃,尽管进水锰浓度很低,由于 Fe^{2+} 与 Mn^{4+} 发生氧化还原反应而生成 Mn^{2+} ,导致出水锰浓度较高,甚至与进水锰浓度相当。

综上所述,无论是高铁高锰进水水质还是高铁高锰进水水质,0~400 mm 滤层都有较大的锰去除量。沿程分析发现,随着进水锰浓度的升高,锰的去除带逐渐向下延伸。研究表明随着滤池的运行,每次反冲后都会在滤料上剩余少量的铁、锰氧化物,这些氧化物逐渐增多最终导致滤层厚度的增加。因此,对于高铁高锰进水水质,锰是在铁浓度降到一定程度后开始被去除的,而对于高铁高锰进水水质,锰几乎是在进入滤层后就开始被去除。沿程各段的去除量沿滤层向下逐渐下降,主要原因如下:由于滤层底部溶解氧量偏低,所以锰氧化菌基本处于滤层中上部,下层数量偏低;锰去除量与滤料粒径有关,随着滤池的运行,下层滤料粒径逐渐增大,而粒径越大,相同高度滤料的锰去除量就越少^[3]。

3 结论

① 在水温为 5~6℃,溶解氧为 8.3~8.5

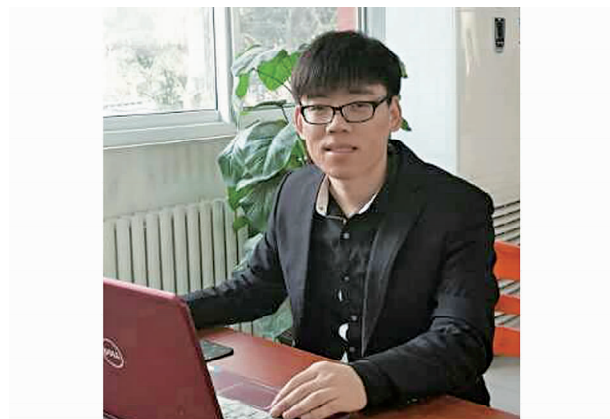
mg/L,滤速分别为 6、7、8 m/h 的条件下,进水 TFe 为 0.5~3.0 mg/L 时进水锰极限浓度分别为(8.0~8.5)、(7.0~7.5)、(6.0~6.5) mg/L;进水 TFe 为 12~20 mg/L 时进水中锰的极限浓度分别为(5.0~5.5)、(4.3~4.7)、(3.5~3.8) mg/L。

② 在滤层厚度和温度一定及 DO 充足的条件下,锰极限浓度限制因素主要是进水 TFe 浓度和滤速,较低的 TFe 浓度和滤速下锰的极限浓度较高。

③ 随着进水锰浓度的升高,锰的去除带逐渐向下延伸;沿滤层向下,相同厚度滤层的除锰量逐渐减少;锰浓度升高过程中对铁的去除没有影响。

参考文献:

- [1] 陈天意,陈志和,金树峰,等. pH 值对滤池处理高浓度铁、锰及氨氮地下水的影响[J]. 中国给水排水,2015,31(23):5-9.
- [2] Tekerlekopoulou A G, Vayenas D V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters[J]. Desalination, 2007, 210: 225-235.
- [3] 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.
- [4] 程庆锋,李冬. 高铁锰氨氮地下水锰极限质量浓度研究[J]. 哈尔滨工业大学,2014,46(4):20-24.
- [5] 程庆锋,李冬. 反冲洗强度对生物除铁除锰滤池去除效果的影响[J]. 中国给水排水,2013,29(21):15-18.



作者简介:王玉林(1990-),男,山东济南人,硕士研究生,从事地下水除铁除锰技术研究。

E-mail:18800165866@163.com

收稿日期:2016-10-09