

铁锰复合活性滤料去除冬季地表水中氨氮的效能

张蓓蓓¹, 黄廷林¹, 李涌², 文刚¹, 张瑞峰¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安市自来水有限公司 南郊水厂, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用铁锰复合氧化物活性滤料滤池进行了低温高氨氮地表水处理试验研究,并与普通石英砂生物滤池进行对比。结果表明,铁锰复合氧化物活性滤料滤池对地表水中氨氮具有良好的去除效果,与普通石英砂生物滤池相比,在抗水力负荷、浓度负荷和反冲洗方面更有优势;当滤速分别为4、6、8 m/h时,铁锰复合氧化物活性滤料滤池对氨氮的平均去除率分别为97.2%、94.3%、93.5%,而相应条件下普通石英砂生物滤池对氨氮的平均去除率仅为84.1%、64.7%、58.0%;在滤速为8 m/h、滤层厚度为110 cm条件下,铁锰复合氧化物活性滤料滤池去除氨氮的最大浓度为2.30 mg/L,而普通石英砂生物滤池去除氨氮的最大浓度仅为1.50 mg/L;对浊度、有机物的去除,铁锰复合氧化物活性滤料滤池与普通石英砂生物滤池效果相当。

关键词: 地表水; 铁锰复合氧化物活性滤料; 氨氮; 低温

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0050-06

Removal of Ammonia Nitrogen from Surface Water by Iron and Manganese Co-oxides Coated Sand in Cold Winter

ZHANG Bei-bei¹, HUANG Ting-lin¹, LI Yong², WEN Gang¹, ZHANG Rui-feng¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Nanjiao Waterworks, Xi'an Water Supply Company, Xi'an 710054, China)

Abstract: Iron and manganese co-oxides coated sand filter (B_1) was studied in a pilot system, and compared with conventional quartz sand biofilter (B_2) at the same time. The experimental results showed that excellent removal efficiency of ammonia nitrogen from surface water was obtained by B_1 . Compared with B_2 , B_1 had more advantages in the resistance to hydraulic load, concentration load and backwash. As the filtration rates were 4 m/h, 6 m/h and 8 m/h, the removal rates of ammonia nitrogen in B_1 were up to 97.2%, 94.3% and 93.5%, respectively, whereas the corresponding removal rates of ammonia nitrogen in B_2 were only 84.1%, 64.7% and 58.0%, respectively. As the filtration rate was 8 m/h, and the filtration layer thickness was 110 cm, the maximum removal concentration of ammonia nitrogen by B_1 was 2.30 mg/L, whereas that of B_2 was only 1.50 mg/L. Regarding turbidity and organics removal effect, the iron and manganese co-oxides coated sand filter showed nearly the same as conventional quartz sand biofilter.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51278409); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ015); 中建股份科技研发课题(CSCEC-2014-Z-32)

通信作者: 黄廷林 E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn

Key words: surface water; iron and manganese co-oxides coated sand; ammonia nitrogen; low-temperature

在供水系统中,氨氮必须在氯消毒前去除,否则会消耗消毒剂并产生氯胺^[1]。我国饮用水水质标准规定,氨氮浓度必须低于0.5 mg/L。对于氨氮的处理技术包括物理化学法、化学法和生物法^[2],但物理化学法成本较高,并且去除过程需要较长的接触时间^[3];折点加氯法是去除饮用水中氨氮常用的化学方法,但液氯很容易与原水中的有机物结合产生消毒副产物,直接威胁饮用者的身体健康^[4,5];生物法在低温期生物活性差,对氨氮的去除率低,且很多水源水在低温期氨氮污染往往更加严重^[6]。

课题组在前期研究中采用铁锰复合氧化物活性滤料对地下水中氨氮进行了去除,并取得了良好的效果,同时证明去除机理为接触催化氧化^[7]。因此,笔者将铁锰复合氧化物活性滤料应用于冬季低温条件下地表水中氨氮的去除,并与目前应用较多的普通石英砂生物滤池进行比较,研究成果对低温条件下处理高浓度氨氮地表水具有重要意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验水质

试验在西北地区某水厂进行,中试处理工艺为机械絮凝反应池+气浮池+铁锰复合氧化物活性滤料滤池,水源水水质如下:浊度、 UV_{254} 、 NH_4^+-N 、 COD_{Mn} 、TOC、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 分别为2.5~3.5 NTU、0.07~0.09 cm^{-1} 、0.17~0.25 mg/L、2.8~4.0 mg/L、3.5~4.0 mg/L、<0.2 mg/L、<0.05 mg/L;气浮池后对应的水质为0.8~1.2 NTU、0.04~0.06 cm^{-1} 、0.17~0.25 mg/L、2.0~3.0 mg/L、1.6~2.5 mg/L、<0.2 mg/L、<0.05 mg/L。水温均为6.7~13.0 $^{\circ}C$,pH值为7.7~8.0。

1.2 试验装置

B_1 为铁锰复合氧化物活性滤料滤池, B_2 为普通石英砂生物滤池, B_1 、 B_2 滤池结构完全相同,均是内径为0.4 m的不锈钢滤柱。滤池由下到上依次为配水室、承托层、滤层及水头损失变化区。其中,配水室高度为0.2 m;承托层为卵石,厚度为0.1 m;最大滤上水头为1.2 m,滤池总高为3.17 m。试验采用下向流、恒水头过滤,滤上水位为1.2 m,出水由电磁阀自动控制。 B_1 滤池中填充2/3体积的普通石英砂和1/3体积的铁锰复合氧化物活性滤料。 B_2

滤池中填充1.2 m厚普通石英砂均质滤料,粒径为1~2 mm。 B_1 、 B_2 滤池均沿滤层高度方向每隔0.2 m设置1个取样口,共设置7个。过滤工艺流程见图1。

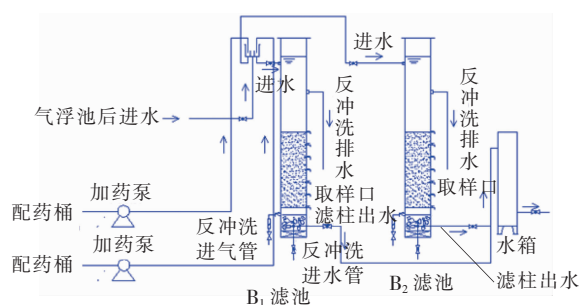


图1 过滤工艺流程

Fig. 1 Flow chart of filter system

1.3 试验方法

滤池进水为混凝气浮系统的出水,水源水中氨氮浓度较低,可人工投加氯化铵溶液,模拟高氨氮地表水。整个试验过程分为两个阶段:①铁锰复合氧化物活性滤料滤池和普通石英砂生物滤池的启动;②滤池稳定运行之后,对地表水中氨氮及其他污染物的去除效果进行分析。启动期滤池的反冲洗周期为1周,启动完成后反冲洗周期为2 d。反冲洗方式为先气冲,气冲强度为14.4 L/($m^2 \cdot s$),时间为2 min;再进行气水同时冲洗,气冲强度不变,水冲强度为6.2 L/($m^2 \cdot s$),时间为4 min;最后进行水冲,强度为6.6 L/($m^2 \cdot s$),时间为6 min。

1.4 分析项目及方法

水质指标分析均采用国家标准方法^[8]。其中, NH_4^+-N :纳氏试剂分光光度法; NO_3^--N :紫外分光光度法; NO_2^--N :N-(1-萘基)-乙二胺光度法;DO:溶氧仪;pH值:pH计;温度:温度计; COD_{Mn} :酸性高锰酸钾滴定法;TOC:燃烧氧化-非分散红外吸收法; UV_{254} :紫外分光光度法;浊度:浊度仪。

2 结果与讨论

2.1 系统启动

铁锰复合氧化物活性滤料制备:在地下水系统中滤池正常运行条件下,向滤池进水中投加一定量铁锰,采用高锰酸钾进行氧化,从而促使铁锰复合氧化物在天然石英砂表面形成并附着,最终形成具

有氨氮去除能力的活性滤料^[9]。

B₁ 滤池的构建:采用成熟两年的活性滤料去除地表水中的氨氮。试验之前,将含有氨氮的地表水通入普通石英砂滤池,以正常运行方式进行检验,确认原石英砂滤料没有去除氨氮的能力。之后将铁锰复合氧化物活性滤料从地下水中试滤池取出后,立即填入地表水中试滤池。

B₂ 滤池的启动:同铁锰复合氧化物活性滤料滤池同步启动,采取自然挂膜法,温度为 10~13℃,滤速为 4 m/h,进水氨氮约为 1.5 mg/L。运行 42 d 后,普通石英砂生物滤池对氨氮有明显去除效果,出水氨氮降低至 0.5 mg/L 以下,且去除效果稳定,说明挂膜成功。

B₁ 滤池开始运行后出水水质即可达标,运行 6 d 左右出水水质开始稳定,启动期间对氨氮的平均去除率达到 92.4%。普通石英砂生物滤池在启动初期其去除率总体逐渐增加,但是波动较大。启动 42 d 后出水氨氮才开始达标,此时对氨氮的去除率为 62.67%,之后去除率逐渐稳定。可见,普通石英砂生物滤池的启动需要的时间较长,且启动期间运行管理方式较为复杂,而新型滤料滤池一开始就对地表水中氨氮有很好的去除效果。

2.2 滤料性质

对比稳定运行期的滤料,结果表明相对于普通石英砂滤料,铁锰复合氧化物活性滤料表面明显变黑,经证实,滤料表面黑色物质以铁锰氧化物为主^[10]。图 2 为铁锰复合氧化物活性滤料和普通石英砂生物滤料的扫描电镜照片。

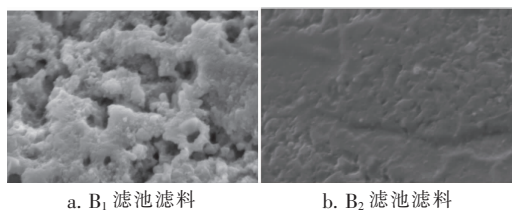


图 2 B₁ 和 B₂ 滤池滤料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of filter materials in B₁ and B₂ filters

由图 2 可知,普通石英砂滤料表面密实、平整;而铁锰复合氧化物活性滤料表面比较粗糙,呈现凹凸不平、疏松多孔的结构,且其滤料比表面积相对于原始石英砂滤料增大了约 65 倍^[11]。较大的比表面积与孔道结构可提供更多的氨氮吸附活性位点,改善滤料对氨氮的吸附性能^[12],从而促进氨氮的氧

化。图 3 为铁锰复合氧化物活性滤料的 EDS 谱线,可明显看出活性滤料表面被铁锰氧化物覆盖。

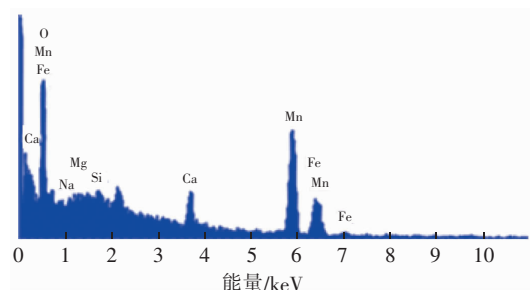


图 3 铁锰复合氧化物活性滤料的 EDS 谱线

Fig. 3 EDS image of iron and manganese co-oxides coated sand

2.3 对氨氮的去除

2.3.1 水力负荷的影响

试验期间,滤池进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 (1.5 ± 0.2) mg/L, DO 为 9.9~10.6 mg/L,水温为 7~10℃。考察 B₁ 和 B₂ 滤池在不同滤速下对氨氮的去除效果,结果见图 4。

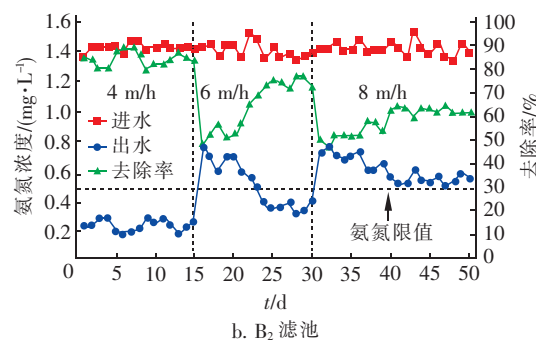
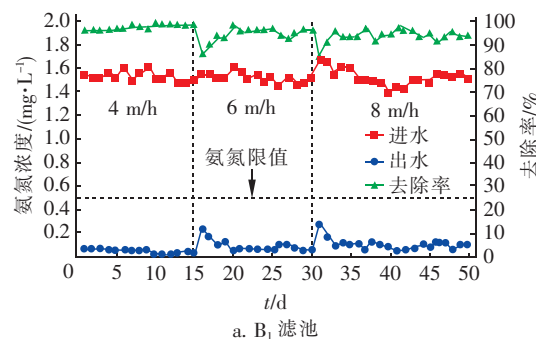


图 4 不同滤速下 B₁ 和 B₂ 滤池对氨氮的去除效果

Fig. 4 Removal effect of ammonia nitrogen at different filtration rates

由图 4(a)可知,铁锰复合氧化物活性滤料滤池对氨氮的去除效果稳定,几乎不受滤速的影响。滤速分别为 4、6、8 m/h 时,对氨氮的平均去除率分别

为97.2%、94.3%、93.5%,平均出水氨氮浓度均小于0.1 mg/L,去除效果较好。

由图4(b)可知,对于普通石英砂生物滤池,对氨氮的去除效果受滤速影响较大。滤速为4 m/h时,滤池对氨氮的去除效果较稳定,对氨氮的平均去除率为84.1%,平均出水氨氮浓度为0.24 mg/L。当滤速提高至6 m/h时,出水氨氮浓度明显升高,改变滤速第9天出水氨氮才降至0.5 mg/L以下,此滤速下平均氨氮去除率为64.7%。当滤速提高至8 m/h时,其出水氨氮浓度变化与提高至6 m/h的较为类似,不同的是即使连续运行20 d后,出水氨氮浓度依然在0.5 mg/L以上,出水长期不能达标,平均氨氮去除率仅为58.0%。

对比可知,3种滤速下, B_1 滤池的氨氮去除率始终在93%以上,其对氨氮的去除效果远高于 B_2 滤池;提高滤速后, B_1 滤池的去除效果几乎不受影响,但是 B_2 滤池对氨氮的去除效果下降明显,短时间内表现得尤为突出,且去除效果不稳定, B_2 滤池氨氮去除率由4 m/h的84.1%下降到8 m/h的58.0%。综上所述, B_1 滤池中的新型活性滤料具有很高的氨氮去除活性,从而能很好地承受水力负荷的变化。而 B_2 滤池中的普通石英砂生物滤料对氨氮的去除活性较低,对氨氮的去除能力随滤速的升高而降低。分析原因,一方面是因为接触时间较短,滤料对氨氮氧化能力不足;另一方面,可能是滤速提高不利于低温下硝化细菌在滤料表面的附着和生长。

图5为不同滤速条件下 B_1 、 B_2 两组滤池中氨氮沿滤层深度的变化情况。可知,滤速由4 m/h提高至8 m/h后,两组滤池内沿滤层深度增加氨氮浓度变化曲线逐步上移,且单位滤层的氨氮浓度下降量逐步减少,但是 B_1 滤池和 B_2 滤池存在差异。对于 B_1 滤池,当滤速为6 m/h时,在67 cm滤层处,氨氮浓度已经下降到0.35 mg/L,滤池下层43 cm滤料对氨氮的去除能力并未充分发挥作用,因此当滤速提高至8 m/h后,滤池出水氨氮浓度几乎没有变化,始终保持在0.1 mg/L左右。而对于 B_2 滤池,当滤速为4 m/h时,氨氮在每个滤层区间都有近似的浓度下降量,整个滤层的氨氮去除能力已经被充分利用,故随着滤速的进一步提高,滤池出水氨氮浓度不断升高,当滤速为8 m/h时,出水氨氮浓度达到0.7 mg/L,超过水质标准的要求。进一步说明铁锰复合氧化物活性滤料具有较高的氨氮去除活性。

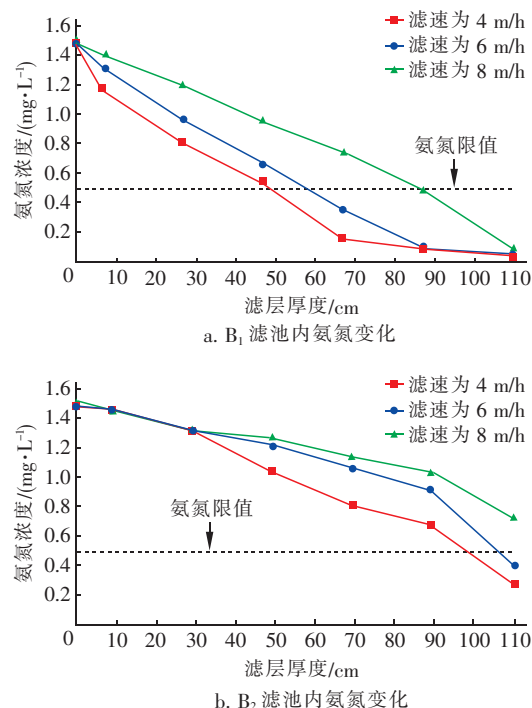


图5 不同滤速下 B_1 和 B_2 滤池氨氮沿滤层深度的变化

Fig. 5 Variation of ammonia nitrogen along depth of B_1 and B_2 filters at different filtration rates

同时,滤池沿程的硝态氮和亚硝态氮检测结果表明,硝态氮浓度沿滤层的生长趋势与氨氮浓度的沿程下降趋势相对应,并且亚硝态氮浓度始终低于0.1 mg/L,两组滤池中氨氮均被完全氧化为硝态氮,滤池中并无亚硝态氮的积累。

2.3.2 浓度负荷的影响

在滤速为8 m/h、pH值为7.7~7.9、DO浓度为10.3~10.8 mg/L、水温为6.7~8.5℃条件下,调节 B_1 滤池进水氨氮浓度,考察滤池对不同浓度氨氮的去除效果(见图6),并分析进水氨氮浓度与DO的关系(见图7)。

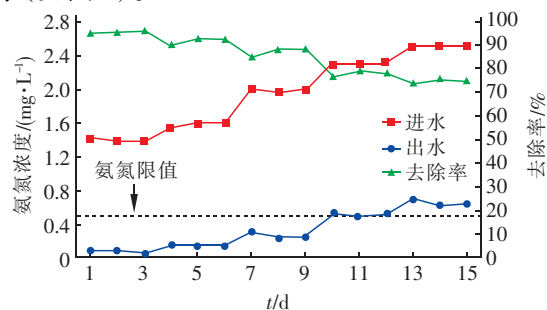


图6 B_1 滤池对不同进水浓度氨氮的去除效能

Fig. 6 Removal efficiency of ammonia nitrogen under different influent concentrations

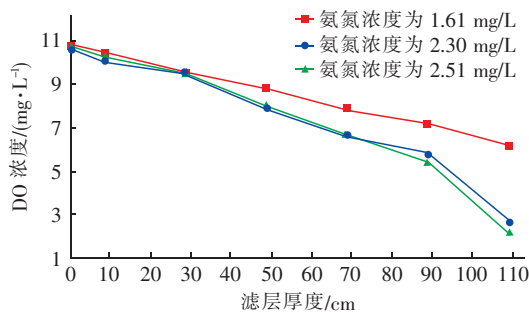


图7 不同进水氨氮浓度下DO浓度沿滤层厚度的变化

Fig. 7 Variation of DO along depth under different influent ammonia nitrogen concentration

由图6可知,滤速为8 m/h条件下,B₁滤池出水氨氮浓度随着进水氨氮浓度的增加而逐步增大,当滤池进水氨氮浓度为2.30 mg/L时,出水氨氮仍可达标。然而当进水氨氮浓度为2.51 mg/L时,出水氨氮浓度超标。

试验过程中,由于活性滤料与普通石英砂早已混合均匀,不同滤层对氨氮的去除都发挥了近似相同的作用。由图7可知,当进水氨氮为2.51 mg/L时,出水溶解氧可降至2.1 mg/L,已处于较低水平。研究表明^[13],氧化1 mg氨氮成硝态氮需消耗4.57 mg的DO。可以推测,即使增加B₁滤池中活性滤料的比例,对氨氮的去除效果也会因为水中溶解氧的不足而欠佳。故实际应用中在确定活性滤料使用比例时还应考虑水体溶解氧的限制。

2.3.3 反冲洗的影响

保持B₁、B₂滤池进水氨氮浓度均为(1.5 ± 0.2) mg/L,滤速约为6 m/h,控制滤池反冲洗周期为1 d,气水联合反冲洗12 min,分别在反冲洗后0.5、1 d取样,考察两组滤池对氨氮的去除效果。

试验结果表明,反冲洗对于B₁滤池去除氨氮的效果几乎无影响,出水氨氮浓度始终小于0.1 mg/L,去除率接近96%;而对于B₂滤池,反冲洗之后0.5 d的出水氨氮浓度(0.42 mg/L)明显高于反冲洗之后1 d的(0.31 mg/L),且反冲洗后0.5 d的去除率较1 d时降低了近7%。综上所述,铁锰复合氧化物活性滤料对氨氮的去除活性具有很高的稳定性,活性滤膜形成以后,正常的滤池反冲洗不会对滤料的活性产生影响;而对于普通石英砂生物滤池,很可能由于冬季低温条件使微生物生长缓慢,反冲洗对生物膜造成的损伤在短时期内得不到有效恢复,

从而对氨氮的去除效果呈周期性波动。类似研究表明,气水联合反冲洗对生物膜性能有较大影响^[14]。

2.4 对浊度及有机物的去除效果

试验结果表明,在滤速为6 m/h、进水氨氮浓度约为1.5 mg/L条件下,B₁滤池对浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄和TOC的去除率分别为50%、19.31%、24.13%、8.60%,B₂滤池对应的去除率分别为51.94%、24.62%、26.19%、10%。说明铁锰复合氧化物活性滤料对浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄、TOC的去除能力与普通石英砂生物滤料基本相当。

3 结论

① 对于冬季低温且高氨氮浓度的地表水,在滤速为4、6、8 m/h条件下,铁锰复合氧化物活性滤料滤池对氨氮的去除率均在93%以上,表现出良好的抗水力负荷能力,且不同滤速下的去除效果均优于普通石英砂生物滤池。

② 当滤速为8 m/h时,铁锰复合氧化物活性滤料滤池可以去除的最大氨氮浓度为2.30 mg/L,表现出良好的抗氨氮浓度负荷能力,远高于普通石英砂生物滤池。

③ 铁锰复合氧化物活性滤料滤池对氨氮的去除效果几乎不受反冲洗影响,而普通石英砂生物滤池反冲洗后出水氨氮浓度升高,去除能力下降。

④ 铁锰复合氧化物活性滤料滤池对浊度、COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄的去除能力与普通石英砂生物滤池基本相当。

参考文献:

- [1] Cai Y A, Li D, Liang Y W, et al. Effective start-up bio-filtration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis [J]. Bioresour Technol, 2015, 176(16): 149 - 155.
- [2] 李焯, 李建民, 潘涛. 地下水氨氮污染及处理技术综述[J]. 环境工程, 2011, 29(S1): 100 - 102.
- [3] Hasar H, Unsal S A, Ipek U, et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate [J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1/3): 309 - 317.
- [4] Tung H H, Xie Y F. Association between haloacetic acid degradation and heterotrophic bacteria in water distribution systems [J]. Water Res, 2009, 43(4): 971 - 978.
- [5] Schenck K M, Sivaganesan M, Rice G E. Correlations of

(下转第60页)