

# $\text{Fe}^{2+}$ 对单级除铁除锰滤池除锰成熟期的影响

杨威<sup>1,2</sup>, 倪小溪<sup>2</sup>, 余华荣<sup>3</sup>, 杜星<sup>3</sup>, 陈志和<sup>4</sup>, 刘伟<sup>2</sup>, 李虹<sup>3</sup>,  
李圭白<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨商业大学 环境工程系, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 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; 4. 哈尔滨利民经济技术开发区自来水公司, 黑龙江 哈尔滨 150025)

**摘要:** 以哈尔滨某地含高浓度铁锰地下水为处理对象,研究了进水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对单级非均匀级配石英砂滤料除铁除锰滤柱启动期间成熟期的影响。试验中,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  可被单级滤柱相继去除,滤柱上层是棕褐色的除铁层,滤柱下层为黑褐色的除锰层,进水中的  $\text{Fe}^{2+}$  易于被去除,而  $\text{Mn}^{2+}$  的去除则受进水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的影响。试验表明,锰质滤膜受  $\text{Fe}^{2+}$  污染可致滤膜中的锰被还原溶出,控制因素是滤膜对  $\text{Fe}^{2+}$  的单位吸附量,而非水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。进水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度很低时,除锰成熟期较短(45 d),随着进水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加,滤池中除铁层增厚,导致除锰层被压缩,除锰层中锰质活性滤膜受到  $\text{Fe}^{2+}$  污染的程度不断加重,滤池除锰成熟期显著延长。

**关键词:** 地下水; 除铁除锰;  $\text{Fe}^{2+}$  浓度; 非均匀级配滤料; 除锰成熟期

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0006-05

## Impact of $\text{Fe}^{2+}$ on Manganese-removing Mature Period of Single-stage Iron and Manganese Removal Filter

YANG Wei<sup>1,2</sup>, NI Xiao-xi<sup>2</sup>, YU Hua-rong<sup>3</sup>, DU Xing<sup>3</sup>, CHEN Zhi-he<sup>4</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>,  
LI Hong<sup>3</sup>, LI Gui-bai<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2. Center of Research and Development on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. Water Supply Company of Harbin Limin Economic and Technological Development Area, Harbin 150025, China)

**Abstract:** Groundwater containing high concentrations of iron and manganese in somewhere of Harbin was used to investigate the effect of iron and manganese removal by contact oxidation in the single-stage heterogeneous graded quartz sand filter.  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  could be removed consecutively in the filter. The filter comprised two layers, i. e. the upper was brown iron-removing layer and the lower was dark brown manganese-removing layer. The experiment results proved that the removal of  $\text{Fe}^{2+}$  was very easy, while  $\text{Mn}^{2+}$  removal was influenced by the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  in the feed. It was showed that the manganese film could be reduced by  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  was generated in the reaction. The  $\text{Mn}^{2+}$  dissolution

was controlled by the Fe<sup>2+</sup> adsorption amount by unit manganese film, but not the Fe<sup>2+</sup> concentration in the feed. When the concentration of Fe<sup>2+</sup> of the groundwater was low, the manganese-removing mature period was short (45 days). The higher concentration of Fe<sup>2+</sup> was, the lower position of the manganese-removing filter layer was, the more damage to manganese film was, and manganese-removing mature period was increased significantly.

**Key words:** groundwater; iron and manganese removal; concentration of Fe<sup>2+</sup>; heterogeneous graded filter material; manganese-removing mature period

铁和锰是地下水中常见的无机污染物<sup>[1,2]</sup>。目前我国主要采用铁质活性滤膜接触氧化除铁<sup>[3]</sup>和锰质活性滤膜接触氧化除锰工艺,这种工艺能够很好地去除铁,但对锰的去除较为困难<sup>[4]</sup>。当地下水中同时含有高浓度铁和锰时,常采用曝气两级过滤的方式。为降低建设费用,工程界一直在探索采用单级滤池同时去除铁、锰的可行性。由于铁的氧化还原电位比锰低,Fe<sup>2+</sup>便成为高价锰的还原剂,所以在单级滤池中首先去除 Fe<sup>2+</sup> 再去除 Mn<sup>2+</sup>,形成上部为除铁层下部为除锰层。在单级除铁除锰滤池启动过程中,除铁层成熟很快,而除锰层成熟较慢,并且除锰层成熟过程中开始形成的锰质活性滤膜还会受到 Fe<sup>2+</sup> 的污染而丧失催化活性,使除锰层成熟期进一步延长。为此,采用单级非均匀级配石英砂滤料,以哈尔滨地区实际地下水为处理对象,考察进水 Fe<sup>2+</sup> 浓度对单级滤池滤层除锰成熟期的影响。

## 1 试验装置和方法

### 1.1 原水水质

原水的 Fe<sup>2+</sup> 为 (12.6 ± 1.9) mg/L, 总铁为 (15.0 ± 1.0) mg/L, 锰为 (1.38 ± 0.52) mg/L, 氨氮为 (1.8 ± 0.2) mg/L, pH 值为 6.71 ~ 7.0, 温度为 7 ~ 9 °C, 碱度为 187 mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为 9.97 mg/L, Cl<sup>-</sup> 为 15.23 mg/L, 含盐量为 239 mg/L。由于水厂有多口水井,各井铁、锰等含量有一定差别,在由不同水井向水厂供水时,进水水质会有一些变化。

### 1.2 试验装置

试验装置见图1。原水从水厂地下水总管接入,经莲蓬头曝气后进入配水水箱再跌入低位水箱,由潜水泵抽水进行循环曝气。原水由水井送往水厂过程中有空气被吸入,部分 Fe<sup>2+</sup> 已被氧化为 Fe<sup>3+</sup>,故水厂进水中 Fe<sup>2+</sup> 浓度小于总铁浓度。为防止 Fe<sup>2+</sup> 被进一步氧化,向水中加酸将其 pH 值调至 6.70 ~ 6.87。原水中 NH<sub>3</sub> - N 含量较高,其氧化会耗用大量溶解氧,为避免溶解氧过低影响除锰,通过

充分曝气使溶解氧浓度尽量增大。当曝气水中溶解氧达到 9 mg/L 以上后,将曝气后的部分水送入高位水箱,高位水箱进水处连接莲蓬头,再次进行曝气。

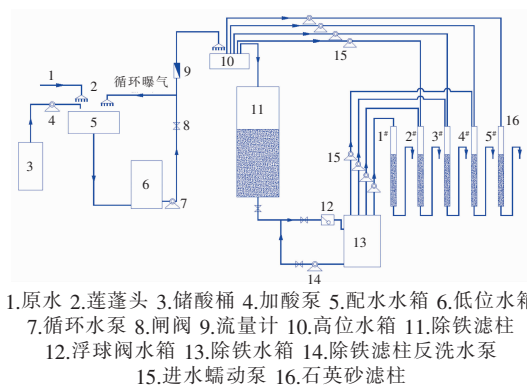


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

部分进水进入除铁滤柱(采用均匀级配石英砂滤料,滤速为 7.5 m/h),除铁滤柱出水中 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 (0.06 ± 0.03) mg/L, Mn<sup>2+</sup> 浓度与进水基本相同,即除铁滤柱仅除铁而不除锰。通过按不同比例混合除铁滤柱出水与高位水箱水能够获得不同 Fe<sup>2+</sup> 浓度的含铁锰地下水,以供后续滤柱使用。

滤柱是 5 根高为 2 m、内径为 0.02 m 的有机玻璃柱,内装石英砂,粒径为 0.5 ~ 1.8 mm,不均匀系数为 2.63,装砂高度为 1.5 m。1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 滤柱的进水 Fe<sup>2+</sup> 浓度分别为 (0.06 ± 0.03)、(0.56 ± 0.49)、(1.04 ± 0.70)、(1.97 ± 0.61)、(8.52 ± 1.35) mg/L,设计滤速为 5 m/h。通过蠕动泵调节滤柱的进水流速与滤速。每天测量滤柱出水中的 Fe<sup>2+</sup>、总铁及锰浓度,分析进水 Fe<sup>2+</sup> 浓度对除锰成熟期的影响。

### 1.3 分析项目与方法

DO:碘量法,pH值:pH计,铁:邻菲罗啉分光光度法,锰:过硫酸铵分光光度法。当样品的铁、锰浓度较低时(Mn < 0.019 mg/L, Fe < 0.005 mg/L)采用 ICP - OES 进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对 $\text{Fe}^{2+}$ 的去除

在接触氧化除铁中起催化作用的是滤料表面的铁质活性滤膜。铁质活性滤膜首先吸附水中的 $\text{Fe}^{2+}$ ,被吸附的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子在活性滤膜的催化作用下迅速氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并生成新的活性滤膜物质,故铁质活性滤膜接触氧化除铁过程是一个自催化反应过程。试验中经过曝气后,水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 被迅速氧化并截留于石英砂表面从而被去除。尽管5根滤柱进水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度不同,但其出水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度皆低于0.1 mg/L,即滤柱对 $\text{Fe}^{2+}$ 的去除效果良好。

### 2.2 对总铁的去除

试验中,5根滤柱不仅进水 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度不同,总铁的浓度也不同。水中总铁包含 $\text{Fe}^{2+}$ 离子和 $\text{Fe}^{3+}$ 悬浮物两部分,后者通过滤层时被截留去除。当 $\text{Fe}^{3+}$ 絮凝不佳时会穿透滤层使出水的铁含量增加,甚至超标。各滤柱对总铁的去除效果良好,5根滤柱进水总铁分别为 $(0.07 \pm 0.05)$ 、 $(2.42 \pm 1.01)$ 、 $(3.11 \pm 0.90)$ 、 $(3.94 \pm 0.99)$ 、 $(12.10 \pm 2.40)$  mg/L,其出水浓度都可以在几天内达到生活饮用水标准。

### 2.3 $\text{Fe}^{2+}$ 对锰质活性滤膜的影响

李圭白院士曾用地下水进行除铁除锰试验,提出 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度不超过2 mg/L时能获得稳定的除锰效果。曾辉平将1 g湿成熟石英砂置于含不同 $\text{Fe}^{2+}$ 的60 mL水中,发现当水中 $\text{Fe}^{2+}$ 达3 mg/L时锰开始溶出,所以认为当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度<3 mg/L时无 $\text{Mn}^{2+}$ 溶出,即 $\text{Fe}^{2+}$ 没有与高价锰化合物发生氧化还原反应。

笔者取10 g湿成熟石英砂,置于500 mL含不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的水中,水的pH值=6.42,碱度为230 mg/L,振荡120 min后测定水中 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度,得到溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的关系曲线见图2。

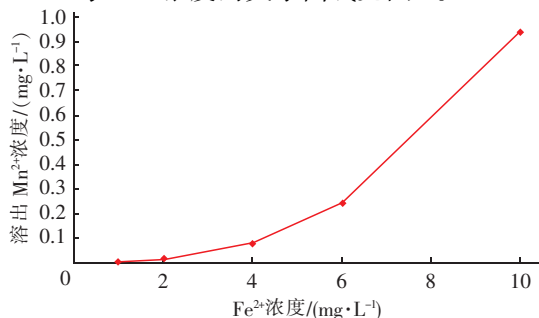


图2 水中溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度与 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的关系

Fig.2 Relationship between concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  dissolved in water

由图2可见,即使水中 $\text{Fe}^{2+}$ 低至1~2 mg/L,仍有 $\text{Mn}^{2+}$ 溶出;随着 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度增大,溶出的 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度迅速增高;当 $\text{Fe}^{2+}$ 为3 mg/L时 $\text{Mn}^{2+}$ 约为0.05 mg/L,当 $\text{Fe}^{2+}$ 为4 mg/L时 $\text{Mn}^{2+}$ 约为0.1 mg/L。为此,又进行了另一组试验,即将1 g湿成熟石英砂置于 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1 mg/L的水样中,水样体积分别为50、100、150和200 mL,得到溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度与水样体积的关系曲线见图3。发现即使 $\text{Fe}^{2+}$ 低至1 mg/L,当水样体积增大后,也会发生 $\text{Mn}^{2+}$ 溶出的现象。将水样中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度提高至2、3和5 mg/L,重复上述试验,无例外地都出现了 $\text{Mn}^{2+}$ 溶出的现象。

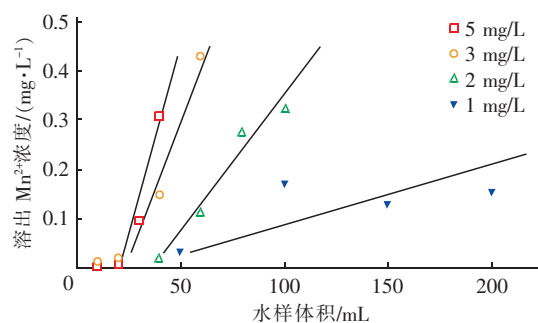


图3 水中溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度与水样体积的关系曲线

Fig.3 Relationship between concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  dissolved in water and water volume

当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度一定时,水样体积越大,水中 $\text{Fe}^{2+}$ 就越多,被成熟石英砂吸附的 $\text{Fe}^{2+}$ 也越多,相应地溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度也越高。当吸附量超过某值后,溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度过高,显然会影响出水水质。将图3的水样体积换算成吸附量后得到如图4所示结果。

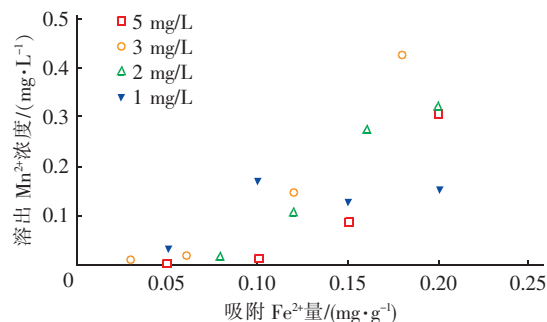


图4 水中溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度与成熟石英砂吸附 $\text{Fe}^{2+}$ 量的关系

Fig.4 Relationship between concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  dissolved in water and adsorption capacity of  $\text{Fe}^{2+}$  on mature quartz sand

当湿成熟石英砂吸附 $\text{Fe}^{2+}$ 的量超过0.1 mg/g时,就会使溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度超过0.05 mg/L,即在本试验条件下,能使溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度超过0.05 mg/L的

界限吸附量为0.1 mg/g。按曾辉平的资料计算,界限吸附量为0.18 mg/g。考虑到各组试验的湿成熟石英砂表面锰质活性滤膜的差别,可以认为湿成熟石英砂对Fe<sup>2+</sup>的界限吸附量为0.1~0.2 mg/g。以上试验表明,锰质活性滤膜中锰溶出的控制因素不是Fe<sup>2+</sup>浓度,而是锰质滤膜对Fe<sup>2+</sup>的单位吸附量。

锰质活性滤膜吸附Fe<sup>2+</sup>而致锰溶出,表明锰质滤膜的催化活性物质结构被破坏,从而使之丧失催化活性。上述试验表明,Fe<sup>2+</sup>对锰质活性滤膜的污染远较一般认为的要严重得多。按照理论计算,水中Fe<sup>2+</sup>对高价锰的还原作用能在较低的Fe<sup>2+</sup>浓度条件下进行。在本试验中,以不含Fe<sup>2+</sup>的水浸泡1 g成熟石英砂作对照,经120 min振荡后,测得锰浓度为0.001 mg/L,而当水中Fe<sup>2+</sup>浓度为1 mg/L时,在同样条件下水中锰浓度为0.036 mg/L,比空白试验高得多,表明确实有锰溶出。当然,当锰质滤膜对Fe<sup>2+</sup>的吸附量不大时,对水质的影响有限,而一旦对Fe<sup>2+</sup>的吸附量大时就可能严重影响水质。

#### 2.4 Fe<sup>2+</sup>浓度对锰质活性滤膜成熟期的影响

在本试验中1<sup>#</sup>滤柱的进水Fe<sup>2+</sup>浓度为(0.06 ± 0.03) mg/L,Fe<sup>2+</sup>对锰质活性滤膜的污染很轻,运行45 d后滤柱出水锰浓度就可降到0.1 mg/L以下即除锰滤层已成熟,这时整个滤层基本为黑褐色的锰质活性滤膜所覆盖。此后除锰效果一直很稳定,出水锰浓度保持在0.1 mg/L以下(见图5)。

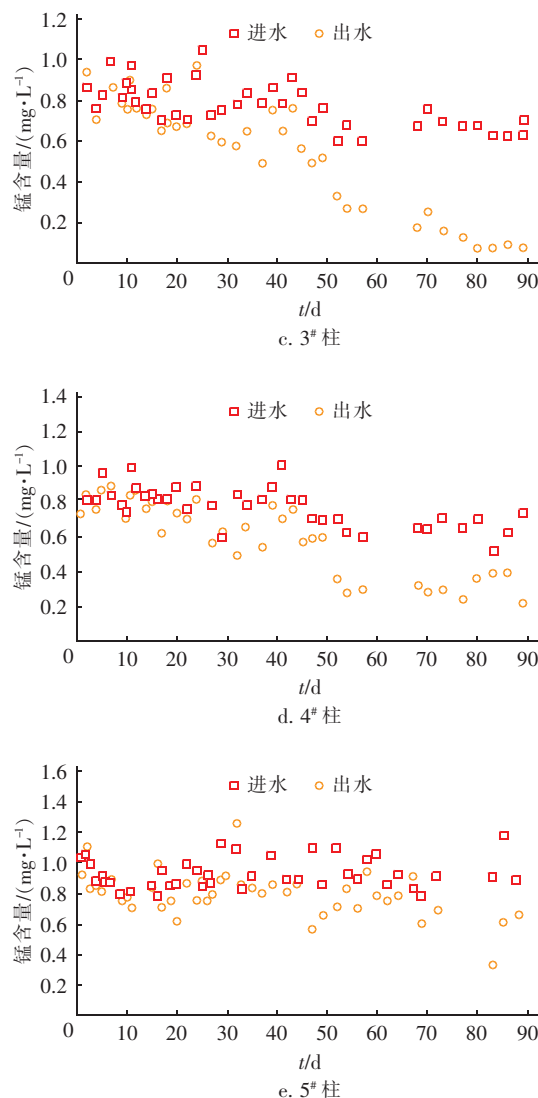
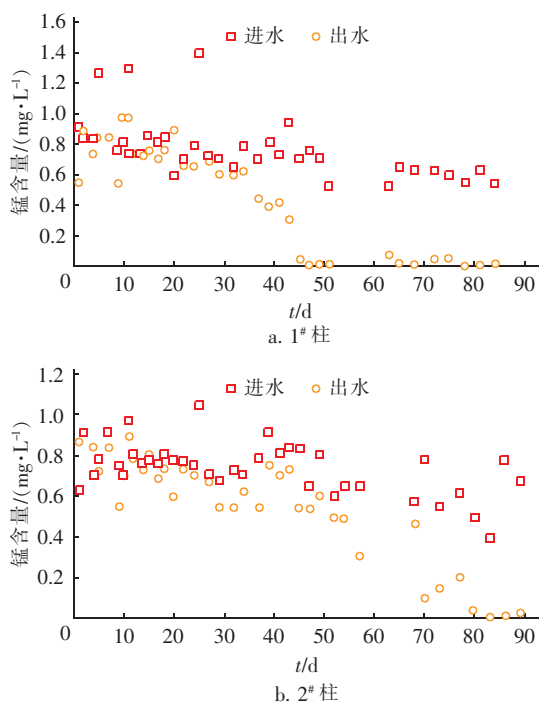


图5 5根滤柱进出水Mn<sup>2+</sup>含量的变化

Fig.5 Variation of Mn<sup>2+</sup> concentration of five filter columns

当滤柱进水中Fe<sup>2+</sup>的含量增加时,Fe<sup>2+</sup>对滤层除锰的影响开始增大。首先是在滤层上部开始形成除铁层,从而压缩下部的除锰层使之变薄。2<sup>#</sup>滤柱进水Fe<sup>2+</sup>为(0.56 ± 0.49) mg/L,Mn<sup>2+</sup>为(0.74 ± 0.12) mg/L,经过90 d的运行形成了0.5 m的除铁层,除锰层的厚度从1.5 m减少到1.0 m;3<sup>#</sup>滤柱的进水Fe<sup>2+</sup>浓度为(1.04 ± 0.70) mg/L,Mn<sup>2+</sup>为(0.76 ± 0.15) mg/L,形成了0.6 m厚的除铁层,除锰层被压缩到0.9 m;4<sup>#</sup>滤柱的进水Fe<sup>2+</sup>为(1.97 ± 0.61) mg/L,Mn<sup>2+</sup>为(0.78 ± 0.13) mg/L,形成了0.7 m厚的除铁层,除锰层被压缩到0.8 m;5<sup>#</sup>滤柱的进水Fe<sup>2+</sup>为(8.52 ± 1.35) mg/L,Mn<sup>2+</sup>为(0.92 ± 0.10) mg/L,形成了1.25 m厚的除铁层,除锰层



被压缩到0.25 m。除锰层厚度被压缩变薄,是影响除锰效果的重要因素。

其次,是进水中 $\text{Fe}^{2+}$ 对锰质活性滤膜的污染和干扰。本试验使用的是非均匀级配的石英砂滤料,在反冲洗的水力分级作用下会形成上细下粗的分层结构,并且在滤池启动后不久便会在上部形成除铁层,而下部的除锰层则形成缓慢。滤料反冲洗时,都会产生上、下层部分滤料的混杂,下部除锰层中部分滤料在反冲洗时升至上部,其表面新生成的锰质活性滤膜便会受到 $\text{Fe}^{2+}$ 的污染而丧失催化活性,并且其催化活性在相当长时间内难以恢复,从而减慢了锰质活性滤膜的生成和积累速度,使除锰成熟期延长。显然,水中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度越高,对下部锰质活性滤膜的污染越严重,滤池的除锰成熟期也就越长。如1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>滤柱的除锰成熟期分别为45、70、80 d,4<sup>#</sup>滤柱在运行90 d后除锰滤层尚未完全成熟,而5<sup>#</sup>滤柱在试验进行到90 d时,其除锰滤层仍未成熟。

对于非均匀级配滤料,上层和下层滤料在反冲洗时只有部分混杂,使下部除锰层中的锰质活性滤膜只受到 $\text{Fe}^{2+}$ 的有限污染,锰质活性滤膜得以积累并最终生成。相反地,均匀级配滤料在反冲洗时没有水力分级作用,上部和下部滤料充分混杂,使每一反冲洗周期内下部新生成的锰质活性滤膜都受到 $\text{Fe}^{2+}$ 污染,导致除锰滤层始终无法成熟。所以,单级滤层除铁除锰滤池不宜采用均匀级配滤料。

综上所述,在试验水质及工艺参数条件下,当进水 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度达到2 mg/L时,滤层上部会形成0.7 m厚的除铁层,下部除锰层的厚度为0.8 m,所以石英砂厚度为1.5 m时可以实现在单级滤层中除铁除锰,但与两级过滤除铁除锰相比,虽然建设费用较低,但滤层除锰成熟期大大延长,并且当曝气出现故障时,无氧含铁水会污染除锰层,出水锰浓度超标的风险增大;相反地,两级过滤除铁除锰虽然建设费用增加,但可完全避免 $\text{Fe}^{2+}$ 对锰质滤膜的污染,并且滤层除锰成熟期大大缩短。所以当水中 $\text{Fe}^{2+}$ 超过2 mg/L时,采用单级过滤除铁除锰还是两级过滤除铁除锰,应通过技术经济比较和风险评估来选定。

### 3 结论

① 在采用单级非均匀级配滤料的接触氧化除铁除锰滤池中,铁和锰可相继被去除,滤层上部形成了棕褐色的除铁层,滤层下部为黑褐色的除锰层。

② 在同时含高铁和高锰的地下水中,单级非

均匀级配滤料对 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的去除很有效,数日便可达到除铁成熟期,而除锰成熟则很慢。

③ 滤料表面的锰质活性滤膜会被 $\text{Fe}^{2+}$ 还原而析出 $\text{Mn}^{2+}$ 。使锰质滤膜溶出 $\text{Mn}^{2+}$ 的控制因素是锰质滤膜对 $\text{Fe}^{2+}$ 的单位吸附量,而非水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度。因锰质滤膜溶出而致水中 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度达0.05 mg/L的界限 $\text{Fe}^{2+}$ 单位吸附量为0.1~0.2 mg/g。

④ 进水中 $\text{Fe}^{2+}$ 的存在会严重影响滤池除锰的成熟过程。当水中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度超过2 mg/L时,采用单级过滤还是两级过滤除铁除锰,应通过技术经济比较和风险评估来选定。

### 参考文献:

- [1] Burger M S, Krentz C A, Mercer S S, et al. Manganese removal and occurrence of manganese oxidizing bacteria in full-scale biofilters[J]. J Water Supply: Res Technol—AQUA, 2008, 57(5): 351–359.
- [2] Tekerlekopoulou A G, Pavlou S, Vayenas D V. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2013, 88(5): 751–773.
- [3] 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.
- [4] 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.



作者简介:杨威(1964—),女,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,研究方向为饮用水安全保障及废水处理新技术。

E-mail: yangweiyuyang@163.com

收稿日期:2016-12-10