

滤料特性对锰砂滤池启动期除铁除锰效能的影响

郭峰¹, 李星¹, 杨艳玲¹, 李圭白²

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 针对陕西某市地下水水厂改造工程中的锰砂滤料选择和锰砂滤池启动期的除铁除锰效果问题, 分析了不同锰砂滤料的吸附特性, 对比研究了不同滤料滤池在启动期与成熟期的除铁除锰特点及除污效能。结果表明, 尽管不同产地锰砂滤料的二氧化锰含量和静态吸附容量有很大差异, 但在30 d的启动期间, 各种锰砂滤池始终具有良好的除浊和除铁除锰效果, 均没有出现 Mn^{2+} 穿透现象, 总铁和 Mn^{2+} 含量分别可降到0.03和0.05 mg/L以下, 锰砂滤料特性差异没有造成锰砂滤池启动期的除铁除锰效果出现明显不同; 石英砂或无烟煤滤池在启动期的第6天后即可逐渐产生除锰作用, 约30 d后达到成熟期, 出水 Mn^{2+} 含量趋于稳定。各种滤料组成的滤池在启动期的第4天后均出现了氨氮降解作用, 在约12 d时可达到稳定的去除效果。对于石英砂/锰砂双层滤料滤池, 在启动初期 Mn^{2+} 主要在锰砂滤层中得到去除; 进入成熟期后, 石英砂层具有了极好的除锰效果, 氨氮去除效果也显著提高, 各种污染物主要在石英砂滤层中被去除; 总铁和浊度的去除与滤料种类、过滤阶段无明显相关性, 启动初期和成熟期总铁和浊度在石英砂/锰砂滤层中的沿程去除规律没有明显变化。

关键词: 地下水; 除铁除锰; 滤料特性; 锰砂滤池; 启动期

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0016-06

Effect of Filter Material Characteristics on Iron and Manganese Removal Efficiency during Start-up Period of Manganese Sand Filter

GUO Feng¹, LI Xing¹, YANG Yan-ling¹, LI Gui-bai²

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In view of the selection of manganese sand material and the removal effect of iron and manganese during the start-up period of the groundwater treatment plant in a city in Shaanxi Province, the adsorption characteristics of different manganese sand materials were analyzed, the properties of iron and manganese removal and removal efficiency of different filter media at the start-up and mature periods were studied. The results showed that although the manganese dioxide content and the static adsorption capacity of the manganese sand material in different areas were different, all kinds of manganese sand materials always had a good effect of removing turbidity, iron and manganese, and the phenomenon of divalent manganese penetrating the filter did not happen during the start-up period of 30 d. Total iron and bivalent manganese content could be reduced to 0.03 mg/L and 0.05 mg/L or less, and differences in the characteristics of manganese sand material did not result in the significant difference of iron and manganese removal in the start-up period of manganese sand filter. Quartz sand or anthracite could gradually produce manganese removal effect after 6 days of start-up period, reaching maturity after about 30 days of opera-

tion, and the content of bivalent manganese in the effluent was stable. After the first 4 days of the start-up period, ammonia nitrogen degradation was observed in the filters composed of various filter media, and ammonia nitrogen could achieve a stable removal effect at about 12 days. It could be seen from the pollutants removal rule along the way of quartz sand-manganese sand filter layer that the divalent manganese was mainly removed in the manganese sand filter layer during the start-up period. After entering the maturity stage, the quartz sand layer had an excellent manganese removal effect and the ammonia nitrogen removal effect was also significantly improved. All kinds of pollutants were mainly removed in the quartz sand filter. The removal of total iron and turbidity did not show any significant correlation with material type and filtration stage. The removal regularity of total iron and turbidity in quartz-manganese sand filter layer did not change obviously during start-up period and mature period.

Key words: groundwater; iron and manganese removal; filter characteristics; manganese sand filter; start-up period

我国很多地区地下水均存在铁、锰含量超标的问题,现阶段已应用于工程中的成熟除铁除锰技术主要有自然氧化法、接触氧化法、生物法、化学氧化法等^[1,2]。锰砂是最常用的除铁除锰滤料,在实际中得到了广泛应用。由于锰砂滤料的产地和种类众多,在实际应用中除铁除锰效果有很大差异^[3,4],尤其是在锰砂滤池的启动和运行初期,对锰的吸附去除能力、成熟特性等有很大影响,其在滤池中的运行效果也有差异。在水厂实际应用中有必要根据地下水水质对不同滤料进行测试,优选出适合的滤料,以确保滤池的除铁除锰效果。

1 水厂工艺改造

水厂位于陕西某市旧城区,水源为渭河附近的地下水,十余口水源井的地下水通过两根输水管道输送到水厂,水厂设计水量为 $2.6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。在进厂原水中,总铁平均为 0.32 mg/L , Mn^{2+} 为 0.26 mg/L ,浊度为 1.22 NTU ,pH值为 7.74 ,DO为 1.73 mg/L ,水温为 17°C 。可见,铁、锰和浊度超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的限值,由于现有水厂未采用有针对性的除铁除锰工艺,使得供水水质无法得到保障。水厂改造工艺主要增加跌水曝气池与石英砂/锰砂滤池,改造后原水通过提升泵站进入跌水曝气池充氧后进入石英砂/锰砂滤池,滤后水进入清水池。

笔者以该地下水厂的升级改造工艺为依托,研究了不同产地锰砂滤料的吸附特性和除铁除锰效能,对比分析了不同滤料级配的石英砂/锰砂滤料的过滤效果,探讨了石英砂和无烟煤的活性滤膜形成特性。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料与水质

试验采用国内主要产地的锰砂滤料,其中锰砂滤料A、B、C、D和E的标称二氧化锰含量分别为30%、30%、30%、35%和70%,粒径分别为 $0.1 \sim 3.0$ 、 $0.1 \sim 3.0$ 、 $0.5 \sim 2.5$ 、 $0.1 \sim 3.0$ 和 $0.5 \sim 2.5 \text{ mm}$, K_{80} 分别为 2.71 、 2.57 、 1.75 、 2.71 和 1.75 ,密度分别为 2.70 、 2.85 、 3.27 、 3.32 和 4.23 g/cm^3 。石英砂滤料的粒径为 $0.5 \sim 1.25 \text{ mm}$, $K_{80} = 1.50$;无烟煤滤料的粒径为 $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$, $K_{80} = 1.86$ 。滤池承托层采用 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 石英砂、 $4 \sim 8 \text{ mm}$ 锰砂和 $8 \sim 16 \text{ mm}$ 卵石。

试验采用水厂原水,试验期间装置进水总铁为 $0.10 \sim 0.40 \text{ mg/L}$, Mn^{2+} 为 $0.180 \sim 0.333 \text{ mg/L}$,氨氮为 $0.22 \sim 0.46 \text{ mg/L}$,浊度为 $1.70 \sim 3.77 \text{ NTU}$,pH值为 $7.67 \sim 7.80$,溶解氧为 $6.02 \sim 7.80 \text{ mg/L}$,水温为 $17 \sim 25^\circ\text{C}$ 。

2.2 试验装置

根据水厂实际的锰砂过滤工艺,采用如图1所示的试验装置,由配水系统、过滤系统和反冲洗系统组成。配水系统将原水提升到蓄水池,通过水泵加压进入高位水箱,再分配到各滤池中。过滤系统包括7个滤池,其中1[#]~4[#]滤池内径为 80 mm 、高度为 3 m ,5[#]滤池内径为 50 mm 、高度为 3 m ,6[#]、7[#]滤池内径为 30 mm 、高度为 2 m 。1[#]~5[#]滤池按照实际滤池设计厚度分别装填A、B、C、D和E滤料,上层石英砂和下层锰砂滤料厚度分别为 40 和 120 cm ,6[#]和7[#]滤池作为参照滤池,分别装填 120 cm 石英砂和无烟煤滤料,各滤池的初始滤速为 12.8 m/h 。反冲洗系

统包括反冲洗水槽(与出水池共用)、反冲洗泵和反冲洗管道等;反冲洗时,出水池的水经反冲洗管道进入各个滤池,通过溢流管排出。

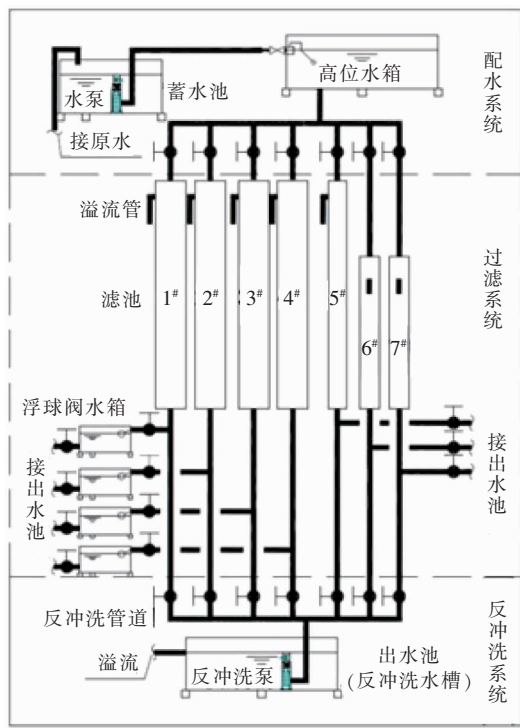


图1 试验系统流程

Fig.1 Flow chart of test system

2.3 分析方法

锰砂的二氧化锰含量采用碘量法测定,采用静态吸附容量法测定其吸附容量;总铁和 Mn^{2+} 含量采用哈纳 HI83200 型多参数仪测定,量程分别为 0 ~ 0.40 mg/L 和 0 ~ 0.300 mg/L,精度分别为 0.01 和 0.001 mg/L;浊度采用哈希 2100Q 型便携式浊度仪测定,量程为 0 ~ 1 000 NTU,精度为 0.01 NTU;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,最低检测值为 0.02 mg/L。

3 结果与讨论

3.1 锰砂滤料特性

经测定,锰砂 A、B、C、D 和 E 的二氧化锰含量分别为 30.43%、21.08%、31.08%、33.25% 和 65.64%,静态吸附容量分别为 0.098、0.071、0.095、0.096 和 0.071 g/kg。可见,锰砂 B 的二氧化锰含量和静态吸附容量均最低;锰砂 A、C 和 D 的二氧化锰含量分别为锰砂 B 的 1.44、1.47 和 1.48 倍,静态吸附容量分别为锰砂 B 的 1.38、1.34 和

1.35 倍;锰砂 E 的二氧化锰含量为锰砂 B 的 3.11 倍,但静态吸附容量却与之相同,这可能是由于锰砂 E 中高价锰化合物形态不同,使得其静态吸附容量偏低。石英砂与无烟煤滤料的静态吸附容量分别为 0.002 和 0.004 g/kg,远小于上述各种锰砂的静态吸附容量。总体来看,锰砂的吸附能力与二氧化锰含量密切相关,但锰砂的吸附容量并不与其含锰量成比例。锰砂中的二氧化锰等化合物会促进 Mn^{2+} 的催化氧化作用^[5,6],使得锰砂比石英砂和无烟煤更快地形成活性滤膜,这对缩短滤料成熟时间和保证滤池启动期的除锰效果有很大作用。

3.2 除铁除锰效果

1# ~ 7# 滤池出水的总铁含量均降到 0.01 ~ 0.05 mg/L,平均为 0.02 mg/L,平均去除率为 92.3%,这是由于原水在进入配水系统前经过了多次充氧过程,使水中溶解氧由 1.73 mg/L 提升到 7.38 mg/L,并将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 从而形成了氢氧化铁胶体。石英砂/锰砂、石英砂和无烟煤滤料均能有效截留 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,使出水总铁含量大幅度降低。在近 60 d 的运行期间,1# ~ 7# 滤池出水总铁含量均保持在很低的水平,除铁效果非常稳定,可见具有良好级配的各类石英砂/锰砂、石英砂和无烟煤滤池均能很好地满足除铁要求。各滤池的除锰效果见图 2。

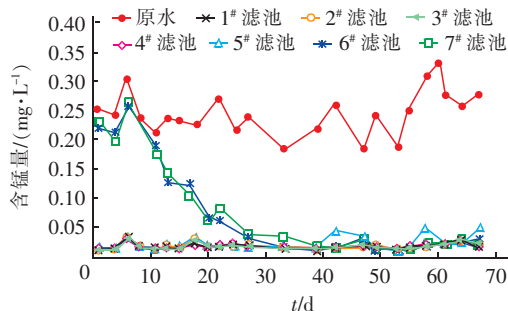


图2 除锰效果变化趋势

Fig.2 Manganese removal trends

1# ~ 5# 滤池出水的 Mn^{2+} 含量降为 0.013 ~ 0.050 mg/L,平均去除率为 90.8%。可以看出,1# ~ 5# 滤池中的石英砂/锰砂双层滤料始终具有很好的除锰效果,并且未出现 Mn^{2+} 穿透滤层的现象,这一方面是由于原水中的 Mn^{2+} 含量较低,而 1# ~ 5# 滤池中的石英砂/锰砂滤料均有较大的吸附容量,对水中的 Mn^{2+} 有显著的吸附作用;另一方面是由于锰砂表面存在的二氧化锰等化合物加快了活性滤膜的形成^[7],缩短了锰砂的成熟时间,提高了锰砂滤料在

前期的除锰能力,使其始终具有稳定良好的除锰能力。

在1~6 d,6[#]和7[#]滤池的除锰效果很差,对 Mn^{2+} 的平均去除率分别仅为13.4%和15.2%,这是由于石英砂和无烟煤滤料对二价锰的吸附作用很弱,导致大部分 Mn^{2+} 穿透滤层。在6~30 d,石英砂与无烟煤滤料逐渐产生除锰作用,并且随着运行时间的延续,除锰效果逐渐提高;在30~67 d,6[#]和7[#]滤池出水 Mn^{2+} 平均含量分别为0.025和0.026 mg/L,平均去除率分别为90.1%和89.7%,表明石英砂与无烟煤滤料表面在30 d后已经形成稳定、成熟的活性滤膜,均具有了稳定的除锰能力。由于在相同条件下锰砂的成熟时间短于石英砂和无烟煤,可推断出锰砂滤料的成熟时间小于30 d。

从上述结果可以看出,石英砂、无烟煤单层滤料与石英砂/锰砂双层滤料始终具有良好的除铁效果。在启动期,1[#]~5[#]滤池均可很好地去除原水中的 Mn^{2+} ,并且未出现 Mn^{2+} 穿透滤层现象,说明锰砂滤料的二氧化锰含量、静态吸附容量等方面的差异并没有造成锰砂滤池除锰效果和吸附容量的显著差异,均有效保障了锰砂滤池在30 d启动期的除锰效果;在活性滤膜形成的过程中,运行约6 d后石英砂与无烟煤均出现了除锰作用,并且除锰能力逐步提高,运行约30 d后可形成稳定的活性滤膜,成熟的石英砂和无烟煤同样具有极佳的除锰效能。

3.3 氨氮去除效果

随着滤池运行时间的延续,1[#]~7[#]滤池出水氨氮浓度呈现初期快速下降、随后逐渐平稳的变化趋势。在4~12 d,出水氨氮平均值由0.23 mg/L快速降低至0.04 mg/L;在13~64 d,出水氨氮稳定在0.02 mg/L左右,平均去除率达94.3%,此时1[#]~7[#]滤池均达到了稳定的氨氮去除效果,这主要是由于滤池运行一定时间后都具有了一定的生物降解作用,使得氨氮得到有效去除。由此可知,石英砂/锰砂、石英砂、无烟煤滤池在运行一定时间后都会出现显著的生物降解作用,对受到有机污染的地下水有较好的净化效能。

3.4 浊度去除效果

原水浊度在1.70~3.77 NTU之间,平均为2.62 NTU,这主要是由于原水充氧后使得 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 造成的。1[#]~7[#]滤池的出水浊度均稳定在0.24~0.87 NTU之间,平均为0.51 NTU。可见,1[#]~7[#]

滤池对总铁颗粒物均有很好的截留作用,充分保障了出水浊度的稳定性,并且滤料种类、粒径和级配的不同没有造成出水浊度的明显差异。

3.5 沿程除污效果

为了明确石英砂/锰砂滤池沿程的除污效果,分别在滤池运行的第4天和第60天测定了总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度在3[#]滤池中的沿程变化情况,结果分别如图3和图4所示。

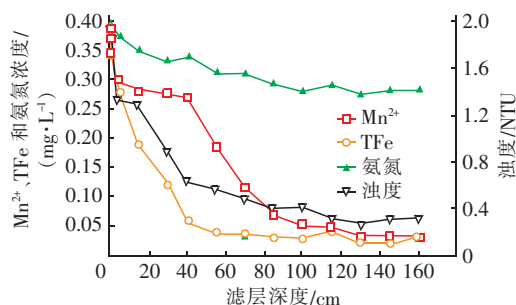


图3 启动初始的污染物去除特点

Fig. 3 Characteristics of pollutant removal in start-up period

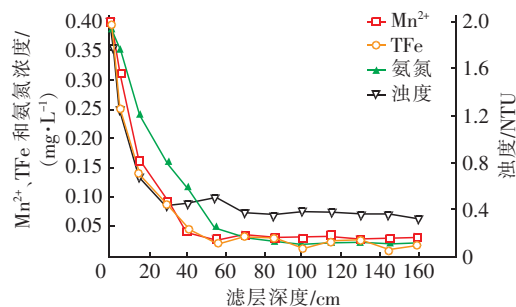


图4 成熟期的污染物去除特点

Fig. 4 Characteristics of pollutant removal in mature period

启动初期原水中的总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度分别为0.34、0.310、0.40 mg/L和1.92 NTU,通过0~40 cm石英砂滤层后,分别降为0.06、0.271、0.34 mg/L和0.46 NTU,再通过120 cm厚锰砂滤层后,出水含量分别为0.03、0.032、0.28 mg/L和0.32 NTU。由此可知,滤池的总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度总去除率分别为91.2%、89.7%、30.0%和83.3%,其中在石英砂滤层中的去除率分别为82.3%、12.6%、15.0%和76.0%,在锰砂滤层中的去除率分别为8.9%、77.1%、15.0%和7.3%,可见,石英砂/锰砂滤料可以很好地去除总铁、 Mn^{2+} 和浊度,但对氨氮的去除效果不佳。从不同深度滤层的去除规律可以看到,在启动初始阶段,石英砂滤层对总铁和浊度具有显著的去污作用,但 Mn^{2+} 和氨氮的下降不

明显,大部分穿透了石英砂滤层;锰砂滤层对总铁和浊度仍有一定的去除效果,但去除幅度均较小, Mn^{2+} 在锰砂滤层中的去除效果显著提高,在约130 cm处去除作用趋于稳定,而氨氮在锰砂滤层中仍没有明显的去除效果。从整个石英砂/锰砂滤池的沿程除污效果来看,在滤池启动初期,总铁、浊度和氨氮的去除效果与滤料种类的相关性不明显, Mn^{2+} 的去除效果则与滤料种类具有非常显著的相关性,并且保持足够的锰砂滤层厚度也是非常必要的。

滤池处于成熟期时,原水总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度分别为0.40、0.350、0.38 mg/L和1.78 NTU,通过0~40 cm石英砂滤层后,分别降低至0.04、0.042、0.06 mg/L和0.46 NTU,再通过40~160 cm锰砂滤层后,出水值分别降至0.02、0.030、0.02 mg/L和0.32 NTU。可知,滤池的总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度总去除率分别达到了95.0%、91.4%、94.7%和82.0%,其中在石英砂滤层中的去除率分别为90.0%、88.0%、84.2%和74.1%,在锰砂滤层中的去除率分别仅为5.0%、3.4%、10.5%和7.9%,可见,石英砂/锰砂滤池可以很好地去除总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度。从成熟期不同滤层的作用看,石英砂滤层对总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度均有非常显著的去除效果,锰砂滤层对总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度仍有一定的去除作用,但去除幅度均较小,主要起到了保障作用。从整个滤层的沿程除污效果来看,成熟期的总铁、 Mn^{2+} 、氨氮和浊度去除效果与滤料种类的相关性均不明显。

综上所述,石英砂/锰砂滤池在启动期和成熟期对总铁和浊度均有很好的去除效果;在成熟期石英砂滤层的除锰、除氨氮效果均显著提高,两者主要在石英砂滤层中被去除。

4 结论

① 尽管锰砂滤料的特性有显著差异,但从锰砂滤池的启动期直至成熟期,各种石英砂/锰砂滤料滤池的出水总铁和 Mn^{2+} 含量均可降到0.01~0.03和0.013~0.050 mg/L;针对铁、锰含量较低的地下水,锰砂滤料的 Mn^{2+} 含量和静态吸附容量不是锰砂滤池启动期的主要影响因素,不会对除锰效果产生明显影响;石英砂或无烟煤滤池在启动期的除铁效果良好,除锰效果不佳,但在运行6 d后即可逐渐产生除锰作用,在运行约30 d后可以达到成熟状态,

出水 Mn^{2+} 含量趋于稳定。

② 从滤池的启动期直至成熟期,不同种类滤料的滤池均有良好的除浊效果,出水浊度始终稳定在0.24~0.87 NTU范围;各种滤料的滤池均具有一定的除氨氮效果,在4~12 d的启动期内氨氮去除作用逐渐增加,约12 d后去除效果达到稳定,出水氨氮含量在0.02~0.04 mg/L范围。

③ 在启动初期,氨氮在整个滤层中的去除作用均不明显, Mn^{2+} 主要在40~160 cm的锰砂滤层中被去除,在0~40 cm的石英砂滤层中无明显去除效果;进入成熟期后,石英砂滤层的除污作用显著增强,具有了极好的除锰效果,氨氮去除效果也显著改善,各污染物主要在石英砂滤层中被去除;在启动初期和成熟期,总铁和浊度在石英砂和锰砂滤层中的沿程去除规律没有明显变化,两者的去除与滤料种类、过滤阶段无明显的相关性。

参考文献:

- [1] 李堃,黄廷林,程亚,等. 催化氧化滤池中As(V)与铁、锰、氨氮的协同去除[J]. 中国给水排水,2017,33(23):5-9,15.
Li Ye, Huang Tinglin, Cheng Ya, et al. Removal of iron, manganese, ammonia nitrogen and arsenic(V) by active filter film coating on quartz sands[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(23): 5-9, 15 (in Chinese).
- [2] 翟中威,李军幸,张克强. 我国地下饮用水除铁除锰技术研究及应用进展[J]. 水处理技术,2011,37(4):1-3.
Zhai Zhongwei, Li Junxing, Zhang Keqiang. Research and application progress on the removal of ferrum and manganese from underground drinking water in China[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(4): 1-3 (in Chinese).
- [3] 赵海华,薛英文,陈红梅. 不同滤料对含铁锰及有机物污染地下水处理的影响研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2017,39(1):61-63.
Zhao Haihua, Xue Yingwen, Chen Hongmei. Study on influences of the different filters on removal of iron and manganese and organic matter of groundwater[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2017, 39(1): 61-63 (in Chinese).
- [4] 潘俊,李博瑶,马悦,等. 不同锰砂滤料对地下水除锰的去除能力分析[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2014,30(3):542-546.

(下转第25页)