

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.01.006

低温下逆流充氧强化去除地表原水中的氨氮和锰

阮昭意¹, 谢益佳², 黄廷林¹, 程亚¹, 张莎莎¹, 张书念³,
耿彪⁴

(1. 西安建筑科技大学 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055; 2. 中国市政工程中
南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430000; 3. 贵州省建筑设计研究院有限公司,
贵州 贵阳 550081; 4. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 四川 成都 610000)

摘要: 利用中试滤柱系统,在低温条件下采用滤柱底部逆流充氧措施强化铁锰复合氧化膜滤料去除地表原水中的氨氮和锰,考察了充氧强度、运行参数(氨氮、锰浓度和滤速)等因素的影响,并对充氧前后氧化膜的微观特征(形态、组成、晶体结构)进行了分析。结果表明,在水温为8℃的条件下,当进水氨氮和锰浓度分别为2.0、3.0 mg/L时,逆流充氧后,完全去除锰所需的滤层厚度由80 cm减少至60 cm,出水氨氮浓度由0.7 mg/L降至0,且随着充氧强度的增加,去除效率逐渐升高;当充氧强度为0.6 mL/(cm²·min)、滤速为7.0 m/h时,对氨氮和锰的去除效果最佳。此外,微观表征分析结果表明,逆流充氧使滤料表面形态在水力作用下发生了改变,但并未改变铁锰复合氧化膜的成分和晶体结构。因此,逆流充氧可显著提高低温条件下铁锰复合氧化膜滤料对地表原水中氨氮和锰的去除效率。

关键词: 铁锰复合氧化膜; 锰; 氨氮; 低温; 逆流充氧; 地表原水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0040-07

Enhanced Removal of Ammonia Nitrogen and Manganese from Surface Raw Water by Countercurrent Oxygenation at Low Temperature

RUAN Zhao-yi¹, XIE Yi-jia², HUANG Ting-lin¹, CHENG Ya¹, ZHANG Sha-sha¹,
ZHANG Shu-nian³, GENG Biao⁴

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. China Municipal Engineering Central South Design and Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430000, China; 3. Guizhou Architectural Design and Research Institute Co. Ltd., Guiyang 550081, China; 4. China Municipal Engineering Southwest Design & Research Institute Co. Ltd., Chengdu 610000, China)

Abstract: Ammonia nitrogen and manganese in surface raw water were removed by iron-manganese composite oxide film filter material enhanced by countercurrent oxygenation at the bottom of a pilot-scale filter column test system at low temperature. The influences of oxygenation intensity and operational parameters (ammonia nitrogen concentration, manganese concentration and filtration velocity)

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400706); 国家自然科学基金资助项目(51778521); 中国博士后科学基金资助项目(2018M643808XB); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JS039)

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

were investigated, and the microscopic characteristics (morphology, composition and crystal structure) of the oxide film before and after oxygenation were analyzed. When water temperature was 8 °C, and the concentrations of ammonia nitrogen and manganese in influent were 2.0 mg/L and 3.0 mg/L, the thickness of the filter layer required for complete removal of manganese was reduced from 80 cm to 60 cm, and the ammonia nitrogen concentration in the effluent decreased from 0.7 mg/L to 0 mg/L after countercurrent oxygenation. In addition, higher removal efficiency of ammonia nitrogen was obtained with the increase of oxygenation intensity. When the oxygenation intensity was 0.6 mL/(cm²·min) and the filtration velocity was 7.0 m/h, the removal efficiency of ammonia nitrogen and manganese was the largest. In addition, microscopic characterization analysis results showed that countercurrent oxygenation changed the surface morphology of the filter material under hydraulic action. However, the countercurrent oxygenation did not change the composition and crystal structure of the iron-manganese composite oxide film. Therefore, countercurrent oxygenation can significantly improve the removal efficiency of ammonia nitrogen and manganese in surface raw water by iron-manganese composite oxide film filter material at low temperature.

Key words: iron-manganese composite oxide film; manganese; ammonia nitrogen; low temperature; countercurrent oxygenation; surface raw water

统计表明,锰与氨氮是地表水源水中的主要污染物,其中锰是引起细菌大量繁殖的主要原因之一,会导致管道腐蚀,对市政公用设施造成不可逆的损坏;同时,当过量的锰与空气接触后,会产生褐色沉淀,在水中的表现为产生臭味和改变颜色,对于水的感官指标具有副作用。另外,水体中氨氮含量较高时,不利于水生生物的生存;一定条件下,氨氮氧化成亚硝酸盐,在人体内可与蛋白质分解产生的胺类形成具有致癌性的亚硝胺,严重危害人体健康^[1],因此,我国对于饮用水中锰和氨氮的浓度有严格的限制,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定氨氮与锰的限值分别为0.5、0.1 mg/L。

已有的研究显示,铁锰复合氧化膜可以通过催化氧化方式将水中的氨氮转化为硝态氮^[2-3],而且溶解氧是影响铁锰复合氧化膜去除氨氮和锰的重要因素之一^[4],在自然跌水条件下,铁锰复合氧化膜可以去除氨氮的有效浓度为2.0 mg/L^[5]。但在低温条件下,铁锰复合氧化膜活性较低。为此,笔者在低温条件下(8 °C),采用成熟铁锰复合氧化膜活性滤料,在有机玻璃滤柱底部1/3处安装微孔曝气盘进行持续充氧,使各个滤层的溶解氧充足,通过提高溶解氧浓度,来提高铁锰复合氧化膜在低温条件下对氨氮与锰的去除效率,形成一套新型的滤柱系统工艺,以期铁锰复合氧化膜滤料的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 中试系统与水质

中试地点为西北某水厂,原水由离心泵从水厂前端进水总管抽出。试验用原水经混凝、沉淀等工艺后,进入滤柱。滤柱为有机玻璃材质,内、外径分别为100、120 mm,总高度为3 500 mm。滤床由100 cm的铁锰复合氧化膜滤料+15 cm的卵石承托层组成。取样口与最上层滤料的距离分别为10、20、40、60、80、100 cm,催化氧化过滤装置如图1所示。

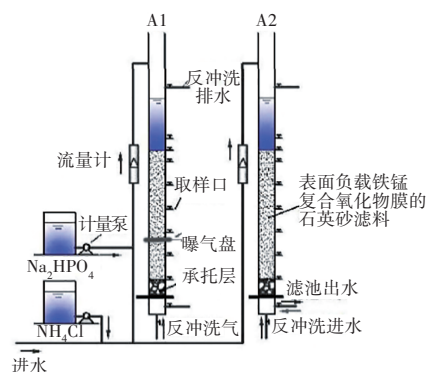


图1 中试装置

Fig.1 Schematics of pilot-scale test device

曝气盘由3根呈“人”字排布的钢制微孔曝气管构成,置于滤层底部1/3处。曝气盘入口由空压机通过内径为10 mm的橡胶管进行曝气充氧。原水中各物质浓度较低,故在进水口处,利用蠕动加药泵配制含有特定浓度氨氮和锰的进水。

1.2 试验方法

① 低温条件下同步去除氨氮与锰试验:控制进水氨氮和锰浓度分别为2.0和3.0 mg/L,不同水温(8、13、17、21℃)的原水经过混凝、沉淀等处理后,从滤柱顶部进入滤柱,检测沿程氨氮、锰、溶解氧、pH值等指标。

② 低温条件下逆流充氧对氨氮与锰同步去除的影响试验:在水温为8℃的条件下,微孔曝气盘置于距滤层表面70 cm处,充氧强度分别控制在0、0.5、0.6、0.7 mL/(cm²·min),进水氨氮和锰浓度分别为2.0、3.0 mg/L,滤速为7.0 m/h,检测沿程氨氮、锰、溶解氧、pH值、浊度等指标。

③ 运行参数对低温充氧条件下同步去除氨氮与锰的影响试验:在水温为8℃、滤速为7.0 m/h、充氧强度为0.6 mL/(cm²·min)的条件下,固定进水锰浓度为3.0 mg/L,进水氨氮浓度分别为2.0、2.5、3.0、3.5 mg/L,或者固定氨氮浓度为2.0 mg/L,进水锰浓度分别为1.0、2.0、3.0、4.0 mg/L,考察进水氨氮和锰浓度对其同步去除效果的影响。

④ 不同滤速对同步去除氨氮与锰的影响试验:在水温为8℃、充氧强度为0.6 mL/(cm²·min)、进水氨氮和锰浓度均为3.0 mg/L的条件下,通过进水管处转子流量计调整滤速分别为7.0、9.0、11.0 m/h,检测沿程氨氮、锰、溶解氧、pH值等指标。

⑤ 氧化膜特性分析:试验采用两根滤柱,其中一根充氧、另一根不充氧,均在水温为8℃的条件下运行,稳定运行2个月后,取两根滤柱表层的滤料,采用扫描电子显微镜(SEM)、电子能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)对其进行表征分析,考察充氧对铁锰复合氧化膜滤料形态及结构的影响。

1.3 测定项目与方法

锰:高碘酸钾氧化分光光度法;NH₄⁺-N:纳氏试剂分光光度法;NO₃⁻-N:紫外分光光度法;NO₂⁻-N:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;溶解氧:便携式溶解氧仪;pH值:便携式pH计;水温:温度计;浊度:雷磁WGZ-2000浊度仪。

2 结果与讨论

2.1 低温条件下氨氮和锰的同步去除效果

不同温度下,铁锰复合氧化膜滤料对氨氮与锰的同步去除效果如图2所示。随着温度的降低,氨氮与锰的去除效果均下降,当温度为8℃时,出水氨

氮为0.7 mg/L,锰在滤层深度为60 cm处被完全去除;当温度为21℃时,出水氨氮为0,锰在滤层深度为40 cm处被完全去除。溶解氧浓度的沿程检测结果显示,溶解氧的利用率随温度的降低而减少,且在滤柱60~100 cm处,溶解氧几乎不再消耗,8、13、17、21℃条件下,溶解氧剩余量分别为3.8、2.5、2.0、1.7 mg/L。张瑞峰^[6]研究表明,铁锰复合氧化膜滤料每去除地表水中1 mg/L的氨氮与锰,分别消耗3.5和0.5 mg/L的溶解氧。本研究中溶解氧消耗值与理论值近似相等。当溶解氧浓度较高时,氧传质速率更大,使得氨氮与锰的去除效率较高。因此,本研究通过逆流充氧使滤层保持高浓度溶解氧状态,以提高低温地表水中氨氮与锰的去除效果。

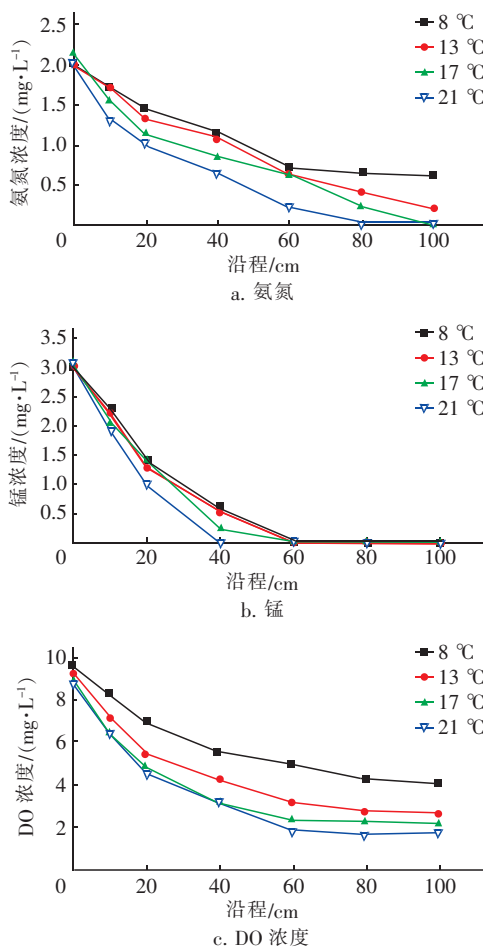


图2 不同温度条件下氨氮、锰和DO浓度的沿程变化

Fig.2 Change of ammonia nitrogen, manganese and dissolved oxygen concentrations along filter at different temperatures

2.2 充氧强度对氨氮和锰同步去除的影响

低温条件下逆流充氧对铁锰复合氧化膜滤料

同步去除氨氮与锰的影响见图3。在未充氧条件下,出水氨氮和锰浓度分别为0.7、0 mg/L;当充氧强度为 $0.5 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 时,出水氨氮和锰浓度分别为0.3、0 mg/L;继续提高充氧强度,出水氨氮浓度随之降低。根据FICK定律,当温度较低时,溶解氧扩散系数较小,从而使得溶解氧的利用率降低,通过持续逆流充氧,使滤层的溶解氧保持在较高水平,且微孔对气泡起到切割作用,使气液交汇面扩大,从而提高了溶解氧从水相向铁锰复合氧化膜的传质速率,进而提高了对氨氮和锰的去除效率。

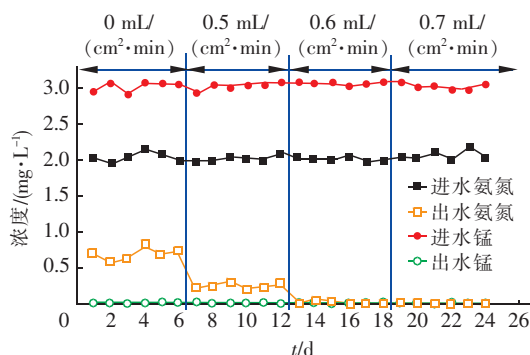


图3 充氧强度对氨氮和锰同步去除效果的影响

Fig.3 Effect of oxygenation intensity on simultaneous removal of ammonia nitrogen and manganese

不同充氧强度条件下氨氮浓度的沿程变化见图4(a)。充氧后,氨氮去除效率明显提升,且随充氧强度的增大而增大。但当充氧强度为 $0.7 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 时,氨氮沿程去除率与充氧强度为 $0.6 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 时基本相当,这是因为此时滤层溶解氧浓度达到饱和,不会因充氧强度的提高而增加。

不同充氧强度条件下锰浓度的沿程变化如图4(b)所示。有无充氧条件下出水锰浓度均为0,但在充氧条件下锰完全去除所需的滤层厚度明显变小,由100 cm减至80 cm。持续增加充氧强度,对锰的去除速率并未加快,原因是 Mn^{2+} 的去除存在有溶解氧参与和无溶解氧参与两种途径,且两种途径之间存在竞争,当进水溶解氧为 $6 \sim 7 \text{ mg/L}$ 时, Mn^{2+} 的反应速率常数最大($1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[7],当有充氧条件时,滤层中的溶解氧浓度均在此范围内。通过技术经济比较,充氧强度选择 $0.6 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 为最佳,在此充氧条件下,测定滤柱沿程的“三氮”及溶解氧浓度,如图5所示,亚硝态氮浓度始终保持在较低水平,硝态氮与氨氮的浓度之和处于动态平衡中。

不同充氧强度条件下浊度的变化见图6。

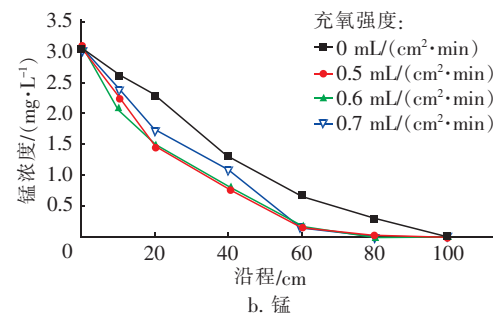
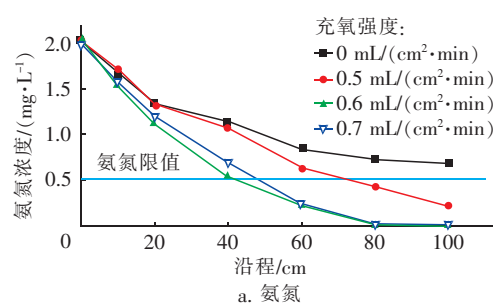


图4 不同充氧强度下氨氮和锰浓度的沿程变化

Fig.4 Change of ammonia nitrogen and manganese concentrations under different oxygenation intensities

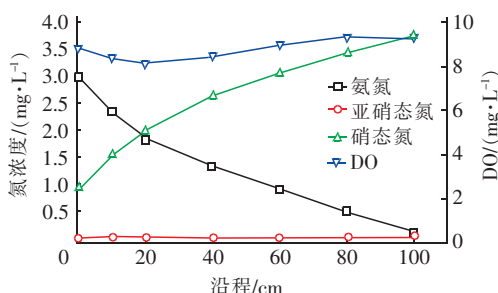


图5 氨氮、硝态氮、亚硝态氮和溶解氧浓度的变化

Fig.5 Change of NH_4^+-N , NO_3^--N , NO_2^--N and DO concentrations

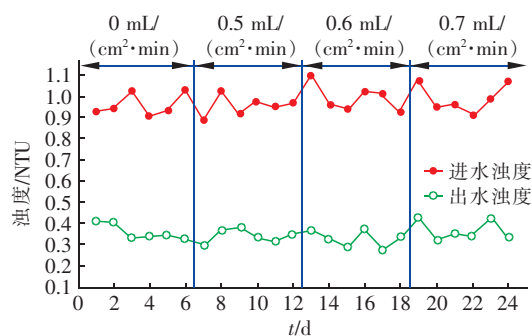


图6 不同充氧强度条件下的浊度变化

Fig.6 Change of turbidity under different oxygenation intensities

由图6可以看出,充氧前后,滤柱出水浊度变化幅度不大,且随着充氧强度的增加,出水浊度也未

发生明显变化,表明滤层未被扰动。

2.3 运行参数对氨氮和锰同步去除的影响

2.3.1 氨氮浓度的影响

在水温为8℃、滤速为7.0 m/h、进水锰浓度为3.0 mg/L的条件下,调节进水氨氮浓度分别为2.0、2.5、3.0、3.5 mg/L,氨氮和溶解氧浓度的沿程变化见图7(a),锰及pH值的沿程变化见图7(b)。

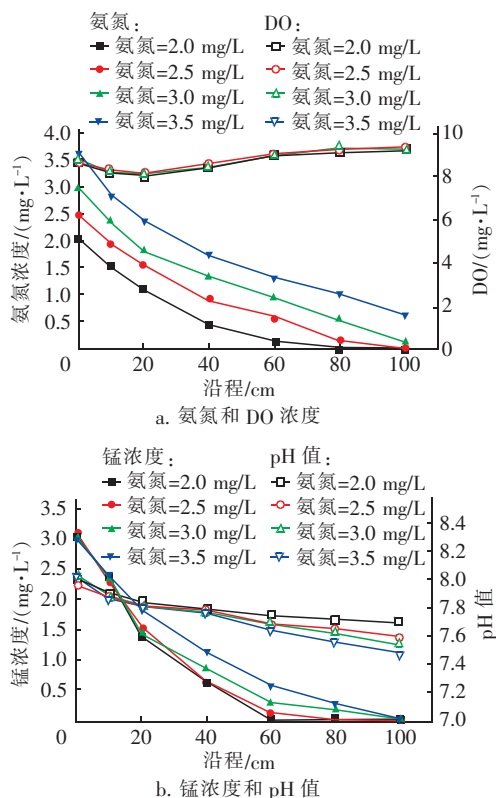


图7 不同进水氨氮浓度条件下氨氮与锰的去除效果

Fig.7 Removal effect of ammonia nitrogen and manganese under different influent ammonia nitrogen concentrations

由图7(a)可知,在充氧条件下,整个滤层的溶解氧近乎饱和;在20 cm处溶解氧浓度略微下降,其原因是在滤层上部催化氧化速率较高,溶解氧消耗较快,其消耗速率大于补充速率。当进水氨氮为2.0、2.5、3.0 mg/L时,出水氨氮分别为0、0、0.2 mg/L;当进水氨氮为3.5 mg/L时,出水氨氮为0.6 mg/L,超出了0.5 mg/L的标准限值,其原因可能是进水氨氮浓度超出了滤料表面活性点位的上限^[8]。

由于在催化氧化反应过程中,氨氮被铁锰复合氧化膜氧化后会释放出H⁺,因此,随着进水氨氮浓度的增加,pH值逐渐降低,如图7(b)所示;同时,pH

值越低,锰的去除效果就越差。进水氨氮浓度的增加,会对锰的去除产生抑制作用。

2.3.2 锰浓度的影响

控制滤速为7.0 m/h,当进水锰浓度分别为1.0、2.0、3.0、4.0 mg/L时,氨氮、锰、pH值及溶解氧的沿程变化如图8所示。

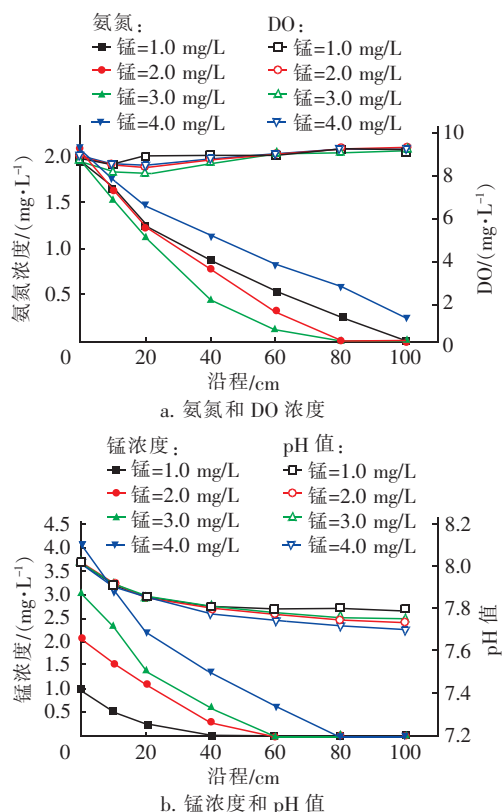


图8 不同进水锰浓度条件下氨氮与锰的去除效果

Fig.8 Removal effect of ammonia nitrogen and manganese under different influent manganese concentrations

由图8可知,出水锰浓度均为0。在滤层较浅处,锰的去除速率与充氧前相同,在滤层较深处,锰的去除速率较充氧前要快,其原因是在滤层较深处,溶解氧充足,在pH值相同的情况下,溶解氧浓度高,传质速率快,铁锰复合氧化膜对氧的利用率高。当进水锰浓度≤3.0 mg/L时,氨氮的去除速率随着进水锰浓度的增加而提升;当进水锰浓度为4.0 mg/L时,氨氮的去除速率有明显下降。其原因是,当进水锰浓度较低时,在锰进行催化氧化的同时,生成新的锰氧化物进一步催化后续反应;当进水锰浓度较高时,由于锰的氧化过程会产生H⁺,使pH值下降较快,pH值的抑制作用大于锰的自身促进

作用。

2.3.3 滤速的影响

不同滤速条件下锰和氨氮的去除效果见图9。当滤速为7.0 m/h时,出水锰与氨氮浓度分别为0、0.1 mg/L;当滤速为9.0 m/h时,出水锰与氨氮浓度分别为0、0.4 mg/L;当滤速为11.0 m/h时,出水锰与氨氮浓度分别为0.3、0.9 mg/L,出水水质不达标。由此可知,滤速增大的同时减少了污染物与铁锰复合氧化膜的接触时间,当滤速增大到超出氧化膜表面承载负荷时,出水氨氮浓度将超标。在该试验条件下,允许的最大滤速为9.0 m/h。

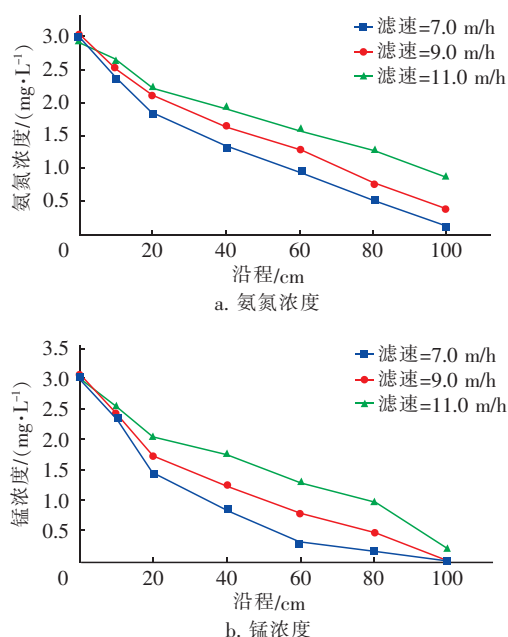


图9 不同滤速条件下氨氮与锰浓度的变化

Fig.9 Change of ammonia nitrogen and manganese concentrations at different filtration velocities

2.4 充氧前后铁锰复合氧化膜的特性变化

2.4.1 滤料表面形态变化

铁锰复合氧化膜滤料表面形态变化见图10。

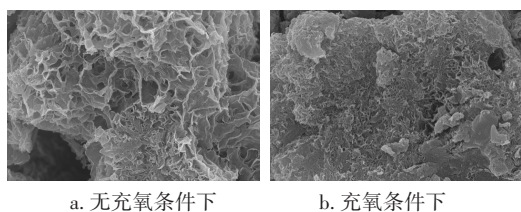


图10 无充氧和充氧条件下滤料的SEM照片

Fig.10 SEM pictures of filter media with or without oxygenation

充氧后滤料表面相较充氧前更加光滑,褶皱向内部延伸呈“梯田”状,层与层之间形成小缝,其可提供更多的活性氧化点位,以便锰和氨氮等污染物在铁锰复合氧化膜进行催化氧化反应。产生此现象的原因可能是持续的逆向流充氧与水流对滤料形成一对剪力,产生的力矩持续作用于滤料表面,使得滤料表面形态发生了变化。

2.4.2 滤料表面元素组成和晶体结构的变化

充氧前后滤料的晶体结构和组分无较大变化,如图11所示,充氧前后XRD图谱中各衍射峰形状大致相同,其晶体结构并未因水力作用以及催化氧化过程而发生改变。

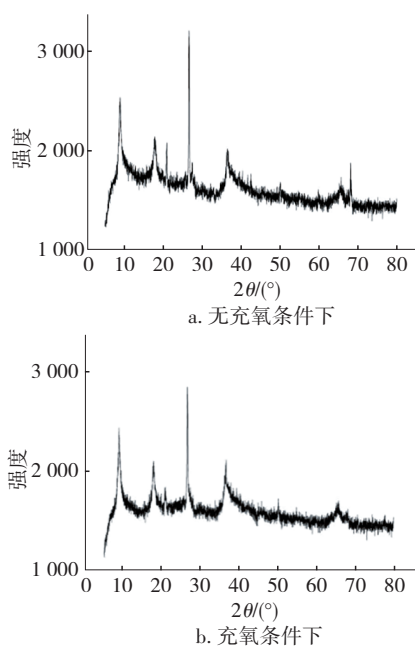


图11 无充氧和充氧条件下滤料的XRD图谱

Fig.11 XRD patterns of filter media with or without oxygenation

另外,EDS分析结果显示,铁锰复合氧化膜滤料的主要组成元素Mn、Fe、O等的相对含量在充氧前后并未发生明显变化,充氧前Mn、Fe、O的相对含量分别为39.82%、2.48%、52.74%,充氧后分别为34.06%、5.15%、54.82%。因此,逆流充氧强化铁锰复合氧化膜低温除污能力的原因是提高溶解氧浓度以及在水力条件下改变滤料表面形态,而非提高氧化膜的化学活性。

3 结论

① 低温条件下,铁锰复合氧化膜对氨氮和锰的同步去除效果相较于常温条件要差,对水中的溶

解氧利用率较低,在8℃和21℃条件下,控制进水锰与氨氮浓度分别为3.0、2.0 mg/L时,出水锰浓度均为0,出水氨氮浓度分别为0.7、0 mg/L。

② 当进水氨氮与锰浓度分别为2.0、3.0 mg/L时,最佳充氧强度为0.6 mL/(cm²·min),此强度下的逆流充氧不会对滤层稳定性造成影响。

③ 低温充氧条件下,氨氮与锰相互影响。氨氮对锰的去除有抑制作用,锰对氨氮去除的影响根据进水锰浓度的高低分别具有促进(进水锰浓度≤3.0 mg/L)和抑制(进水锰浓度>3.0 mg/L)作用。在8℃条件下,当进水氨氮与锰浓度均为3.0 mg/L时,允许的最大滤速为9.0 m/h。

④ 充氧前后铁锰复合氧化膜的元素组成和晶体结构没有明显变化,但表面形态在水力作用下发生了改变。

参考文献:

- [1] TEKERLEKOPOULOU 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 & Biotechnology*, 2013, 88: 751-773.
- [2] 张安媛. 滤料粒径对地下水中铁、锰、氨氮、浊度去除效果的影响[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(7): 47-51.
ZHANG An'ai. Effect of filter material size on removal efficiency of iron, manganese, ammonia and turbidity in groundwater[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(7): 47-51 (in Chinese).
- [3] GUO Y M, HUANG T L, WEN G, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: the role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 322-329.
- [4] 邵跃宗, 黄廷林, 史昕欣, 等. 溶解氧浓度对石英砂滤料表面铁、锰氧化膜同步去除地下水氨氮和锰的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6159-6164.
SHAO Yuezong, HUANG Tinglin, SHI Xinxin, *et al.* Effect of DO concentration on removal of ammonium and manganese ion in groundwater by Fe/Mn co-oxides film coating on quartz sands [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6159-6164 (in Chinese).
- [5] 汪洋, 黄廷林, 文刚. 地下水中氨氮、铁、锰的同步去除及其相互作用[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(19): 32-35, 39.
WANG Yang, HUANG Tinglin, WEN Gang. Simultaneous removal and interaction of ammonia nitrogen, iron and manganese from groundwater [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(19): 32-35, 39 (in Chinese).
- [6] 张瑞峰. 复合锰氧化膜催化氧化去除地表水中氨氮/锰的中试试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
ZHANG Ruifeng. The Study of the Catalytic Oxidation Removal of Ammonium/Manganese from Surface Water by Manganese Co-oxides Film at Pilot Scale[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 (in Chinese).
- [7] 白凤明, 黄廷林, 程亚. 无氧条件下复合锰氧化膜去除地下水中高浓度锰[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 878-884.
BAI Fengming, HUANG Tinglin, CHENG Ya. Removal of high concentration manganese in groundwater by manganese co-oxide film under anaerobic condition [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(4): 878-884 (in Chinese).
- [8] 杨彦锋, 黄廷林, 章武首, 等. 逆向流充氧强化除地下水中高浓度氨氮的研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3787-3793.
YANG Yanfeng, HUANG Tinglin, ZHANG Wushou, *et al.* Enhanced removal high concentration of ammonium from groundwater by oxygenating in reverse flow [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(10): 3787-3793 (in Chinese).

作者简介: 阮昭意(1995—), 男, 江西新余人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

E-mail: 827627356@qq.com

收稿日期: 2020-02-09

修回日期: 2020-04-24

(编辑: 刘贵春)