

论述与研究

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.21.001

双向流过滤系统催化氧化同步去除地下水中氨氮和锰

张杰^{1,2}, 文刚^{1,2}, 李凯^{1,2}, 胡瑞柱^{1,2}, 程亚^{1,2}, 黄廷林^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘要: 在中试条件下,将含有铁锰氧化膜的活性滤料应用于双向流催化氧化过滤系统,以缩短滤层厚度、增大水力负荷,充分利用原水中携带的溶解氧催化氧化同步去除地下水源中的氨氮和锰,并与单向流过滤进行对比。结果表明:采用双向流催化氧化过滤系统能同步将氨氮(<1.5 mg/L)和锰(<3.0 mg/L)持续处理达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)。与单向流过滤相比,当滤速为8.0 m/h时,双向流滤层水力负荷增加1倍且反冲洗周期缩短19%,单位时间内滤料对氨氮和锰的总去除量分别提高了56.6%和69.5%,体积氧化速率提升3倍。因此,采用双向流催化氧化过滤能充分利用原水中的溶解氧和活性滤料的全层氧化能力,在同等条件下大幅提高了系统处理水量和处理效率。用SEM、BET和EDS等对滤料进行微观表征,发现在运行过程中,比表面积增大了4倍,活性滤料表面会形成新鲜附着的锰氧化膜,且双向流上下层滤料并无明显区别。

关键词: 双向流滤柱; 活性滤料; 催化氧化; 氨氮; 锰

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)21-0001-11

Simultaneous Catalytic Oxidation Removal of Ammonia Nitrogen and Manganese from Groundwater in Bi-flow Filtration System

ZHANG Jie^{1,2}, WEN Gang^{1,2}, LI Kai^{1,2}, HU Rui-zhu^{1,2}, CHENG Ya^{1,2},
HUANG Ting-lin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology <Ministry of Education>, School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In the pilot-scale conditions, ammonia and manganese were simultaneously removed from groundwater by bi-flow catalytic oxidation filter system with iron-manganese co-oxide films and was compared with uni-flow filter. The bi-flow filter could shorten the filter layer thickness and increase the hydraulic load, and the dissolved oxygen derived from the raw water was used to carry out catalytic oxidation reaction. The results showed that low concentration of ammonia nitrogen (<1.5 mg/L) and manganese (<3.0 mg/L) were simultaneously removed to meet the *Standards for Drinking Water Quality*

基金项目: 陕西省重点研发计划创新链项目(2020ZDLSF06-05)

通信作者: 文刚 E-mail: hitwengang@163.com

(GB 5749—2022) by bi-flow catalytic oxidation filter system. Compared with uni-flow filtration, the hydraulic load of bi-flow filter was doubled and the backwash period was shortened by 19% when the filtration rate was 8.0 m/h, but the total removal of ammonia and manganese by filter material were increased by 56.6% and 69.5% in the same time, respectively. The volumetric oxidation rate was increased by 3 times. Therefore, the bi-flow catalytic oxidation filtration could make full use of the dissolved oxygen in raw water and full layer oxidation capacity of active filter material, and greatly improve the water treatment volume and efficiency under the same conditions. In addition, the SEM, BET and EDS characterizations results of the filter material showed that the specific surface area increased by 4 folds, and the new oxide film was formed and attached on the surface of the active filter material during the operation. There was no significant difference in active oxide films between the upper and lower filter material.

Key words: bi-flow filter; active filter material; catalytic oxidation; ammonia nitrogen; manganese

地下水是我国城市供水的重要水源之一,随着工农业的发展,越来越多的地下水源逐渐呈现微污染状态,其中氨氮和锰污染尤为突出^[1-2]。氨氮和锰主要以溶解态离子的方式存在,过量的氨氮会使消毒过程消耗大量的氯并可能产生消毒副产物,危害人体健康,锰超标则会引起变色、异味、管道堵塞等问题^[3]。我国最新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定饮用水中氨氮和锰浓度的最高限值分别为0.5、0.1 mg/L^[4]。

近年来,国内外对同步去除氨氮和锰的技术进行了较多的研究,通常采用生物法、吸附法和接触催化氧化法^[5]。在采用生物法的水厂中,通过一个或多个生物过滤阶段或其他预处理步骤可以同时有效地去除氨氮和锰,其中包括砂滤池^[6]、滴滤池^[7]以及曝气生物滤池^[8]。Huang等^[9]和Guo等^[10]利用人工或自然氧化法在滤料表面形成活性滤膜(MnO_x),加速氨氮和锰的同步去除,并发现 MnO_x 经过灭活后仍具有较高的氧化活性,证实其脱氮除锰过程是化学催化氧化而非生物作用。汪洋等^[11]和朱来胜等^[12]等通过研究氨氮、锰和铁在去除过程中的交互作用,发现污染物的快速去除主要发生在0~40 cm滤层,氨氮、锰的去除速率随滤层厚度的增加以及溶解氧(DO)的降低而降低,导致下层滤料利用率不足,处理效果不佳。邵跃宗等^[13-14]通过改变DO浓度,并分别从滤柱顶端和底端进水,对比氨氮和锰同步去除的效果及影响,结果表明,DO较低时,滤层对氨氮和锰的去除能力大幅降低,且上向流的

去除效果低于下向流。

前期研究发现,在传统的单向流催化氧化滤柱中,DO是主要的限制因素,使催化氧化反应过程主要发生在滤层上部区域,下层滤料利用率不足,工艺处理能力低。杨彦锋等^[15]通过在滤层底部1/3处充氧的方式提高滤层中的DO,增加氧气与滤料接触时间和传质效率,但其能耗较大且水力负荷较小,不利于实际工程应用。所以,需要优化催化氧化处理工艺,以改善处理能力和提高滤料的利用率。

为此,提出双向流催化氧化过滤系统,将滤层分为上下两层,从上下层同时进水,增大水力负荷,利用原水携带的溶解氧进行同步催化氧化去除地下水中的氨氮和锰。探究了双向流催化氧化同步去除氨氮和锰的能力,并与单向流催化氧化系统在处理效率、处理能力以及工程应用方面进行了系统对比。

1 材料与方法

1.1 中试系统与水质

中试在西安市某地下水水源现场进行,原水取自300 m深井地下水, NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、DO分别为0~0.3、0~0.3、0~0.02、0~0.08、0~0.14、5.8~6.5 mg/L,浊度为0.1~0.3 NTU,温度为10~20℃,pH为7.0~7.6。由于原水中各污染物浓度较低,故通过加入一定浓度的 NH_4Cl 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液来配制模拟水。

中试装置主要由2个有机玻璃柱组成,分别为

双向流滤柱 B_1 和常规单向流滤柱 B_2 (如图 1 所示), 包括供水系统、加药系统、催化氧化过滤系统、集水系统和反冲洗系统等。 B_1 和 B_2 内径都为 110 mm, 总高度分别为 2 600 mm 和 1 800 mm。 B_1 从顶部和底部同时进水, 中部收集出水, 上下滤料层的比例为 2:3; B_2 从顶部进水, 经滤层过滤后从底部出水。滤柱内填充成熟石英砂活性滤料, 密度为 2.7 kg/L, $d_{80}=1.41$ mm, $d_{10}=0.76$ mm, 不均匀系数 $K_{80}=1.85$, 总填充厚度为 1 000 mm。为防止滤料流失并使反冲洗布水布气均匀, 在滤层底部设置 200 mm 厚的卵石承托层。

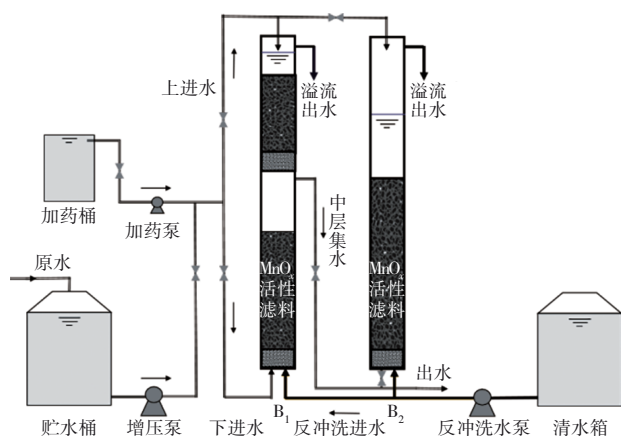


图 1 中试系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the pilot-scale system

1.2 试验方法

① 保持进水 DO 为 (6.5 ± 0.5) mg/L 和滤速为 8.0 m/h, 改变不同的进水氨氮浓度 (1.0、1.5 和 2.0 mg/L), 研究双向流和单向流两种滤柱对氨氮的去除能力及沿程变化。

② 控制进水氨氮浓度在 (1.0 ± 0.1) mg/L, 研究不同进水锰浓度 (0、2.0、3.0 和 4.0 mg/L) 对双向流同步催化氧化去除氨氮和锰的影响。

③ 控制进水氨氮和锰分别为 (1.0 ± 0.1) 、 (3.0 ± 0.2) mg/L, 探究在不同初始 DO (3.0、6.0、9.0 和 12.0 mg/L) 条件下, 系统中氨氮和锰的沿程变化。

④ 探究在不同滤速 (6.0、8.0 和 10.0 m/h) 和反冲洗强度 $[10、15、20 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$ 下, 系统的运行效果以及反冲洗对滤层的影响。

⑤ 保持滤层总厚度为 100 cm 不变, 在滤速为 8.0 m/h 条件下改变双向流上下滤层不同厚度比例 (2:3、1:1 和 3:2), 确定最佳滤层厚度比。

⑥ 对比双向流和单向流同步催化氧化去除

氨氮和锰的能力以及优缺点。

1.3 分析项目与方法

双向流滤柱沿柱高设置 6 个采样点, 分别在滤层 -60、-40、-20、0、20、40 cm 处 (以出水口为 0 点, “±”代表距出水口的滤层厚度); 单向流滤柱自上往下分别在 0、20、40、60、80、100 cm 设置 6 个采样点。待测水样采集于 100 mL 聚乙烯塑料瓶中, 经 0.45 μm 膜过滤后进行检测。其中, NH_4^+-N : 纳氏试剂分光光度法; NO_3^--N : 氨基磺酸紫外分光光度法; NO_2^--N : N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; 锰: 高碘酸钾氧化分光光度法; 温度、DO 和 pH: 便携式分析仪; 浊度: 雷磁 WGS-2000 浊度计。

1.4 微观结构表征

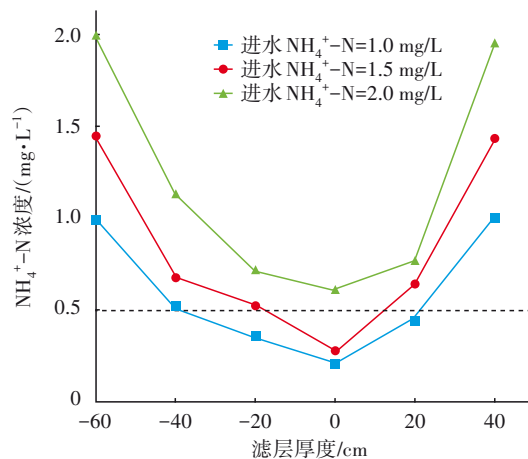
分别取运行前后滤层中部的活性滤料, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其表面的氧化膜; 利用电子能谱仪 (EDS) 分析活性滤料表面氧化膜运行前后的元素组成和含量占比; 利用比表面积法 (BET) 测定样品的比表面积。

2 结果与讨论

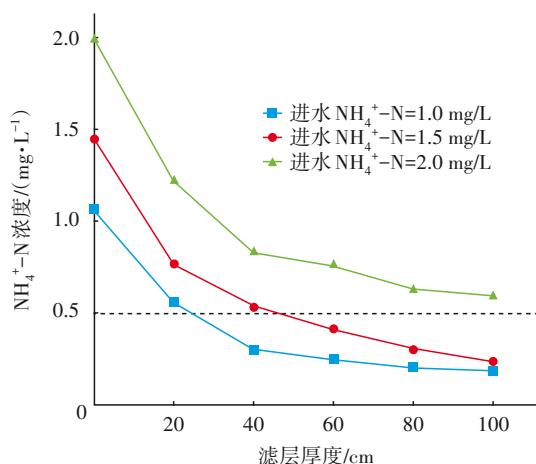
2.1 双向流和单向流滤柱对氨氮和锰的去除效果

2.1.1 不同进水 NH_4^+-N 浓度的影响

如图 2 所示, 双向流和单向流滤柱出水 NH_4^+-N 浓度均随进水浓度增大而增大, 沿程浓度变化曲线逐渐上移, 出水 NH_4^+-N 达标所需滤层厚度逐渐增加, 系统对浓度低于 1.5 mg/L 的 NH_4^+-N 持续处理达标。当进水 NH_4^+-N 浓度为 1.0、1.5 mg/L 时, B_1 出水 NH_4^+-N 浓度分别为 0.21、0.28 mg/L, B_2 出水 NH_4^+-N 浓度分别为 0.18、0.23 mg/L, 均低于 0.5 mg/L 的《生活饮用水卫生标准》限值。



a. 双向流滤柱中氨氮的沿程变化



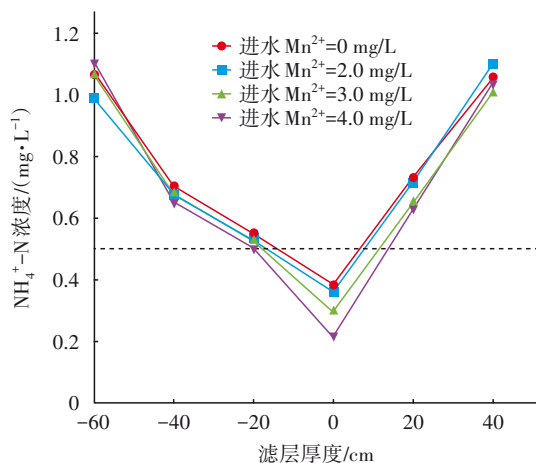
b. 单向流滤柱中氨氮的沿程变化

图2 不同进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下其在滤柱中的沿程变化Fig.2 Concentration profiles of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in filters with different influent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations

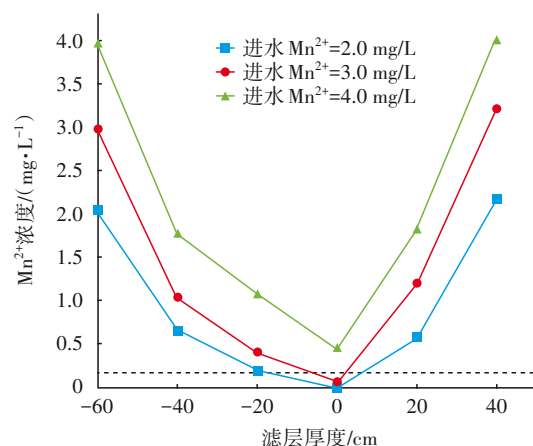
但当进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度达到 2.0 mg/L 时, B_1 与 B_2 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 0.59、0.61 mg/L, 去除率仅为 70.5% 和 69.5%, 未能达标。分析其原因可能是在双向流滤柱中, 由于滤层厚度较小, 污染物在滤层中的停留时间较短, 无法完全进行催化氧化反应。而在单向流滤柱中, 滤层中溶解氧快速消耗 (滤层前 40 cm), 滤层中下部溶解氧不足, 抑制了催化氧化反应, 无法进一步去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。由此可见, 双向流滤柱对较低浓度氨氮 (<1.5 mg/L) 具有比较稳定的去除效果。

2.1.2 不同进水 Mn^{2+} 浓度的影响

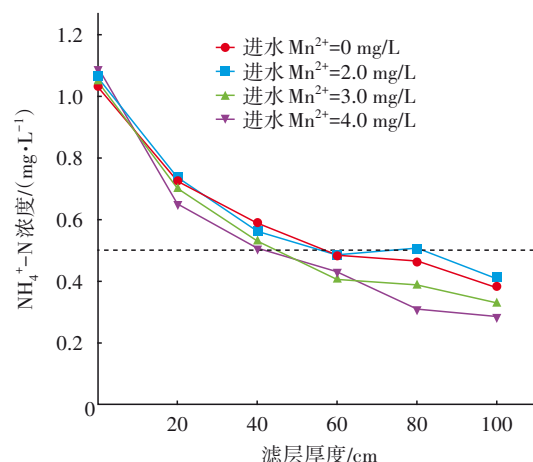
控制进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、DO 分别为 (1.0 ± 0.1) 、 (6.5 ± 0.2) mg/L, 改变进水 Mn^{2+} 浓度, 比较双向流和单向流 2 种工艺中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以及 Mn^{2+} 浓度沿滤层的变化, 结果如图 3 所示。



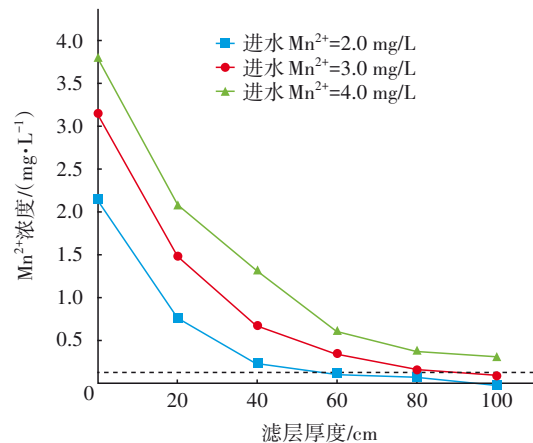
a. 双向流滤柱中氨氮的沿程变化



b. 双向流滤柱中锰的沿程变化



c. 单向流滤柱中氨氮的沿程变化



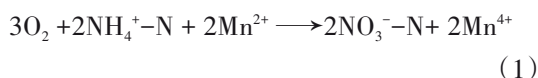
d. 单向流滤柱中锰的沿程变化

图3 不同进水锰浓度下滤柱中氨氮和锰的沿程变化

Fig.3 Concentration profiles of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and Mn^{2+} in filters with different influent Mn^{2+} concentrations

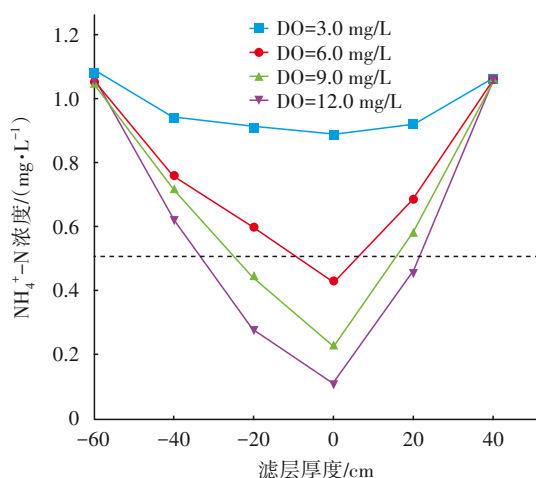
在同步去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和锰的催化氧化过滤过程中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 依次被氧化成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 然后从活性滤料表面脱落去除; 除锰过程则是活性氧化膜吸附 Mn^{2+} , 发生催化氧化反应后, 一部分 Mn^{2+} 被去

除,另一部分转化为新的活性氧化膜成分,实现自催化的过程。催化氧化过滤系统中氧化氨氮和锰所需的溶解氧可由式(1)计算得出。可知,当进水氨氮和锰浓度分别为 1.5 和 3.0 mg/L 时,完成催化氧化反应所需溶解氧应超过 7.7 mg/L,而原水溶解氧浓度为 5.8~6.5 mg/L,所以 DO 是限制因素。

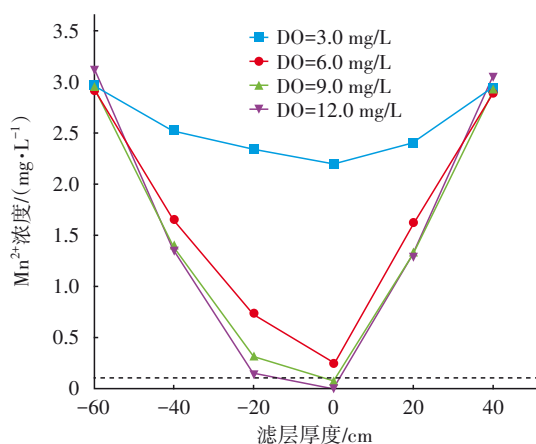


2.1.3 不同初始 DO 浓度的影响

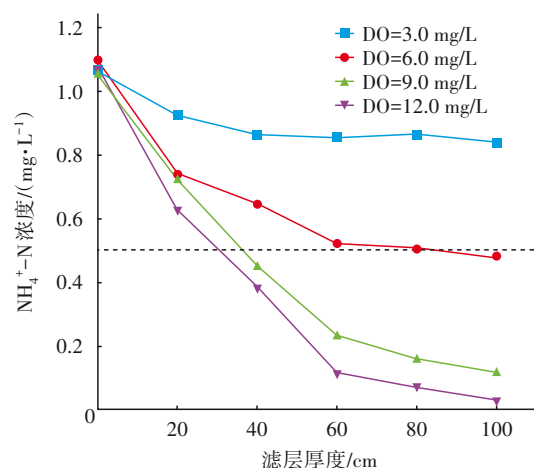
B_1 和 B_2 进水 DO 浓度的升高能增强滤层对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 Mn^{2+} 的催化氧化去除能力(如图 4 所示)。当进水 DO 较低时(3.0 mg/L), $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 随滤层厚度的增加无明显去除, Mn^{2+} 的平均去除率仅为 26.9%。当 DO 从 6.0 mg/L 提升至 12.0 mg/L 时, B_1 和 B_2 中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别从 59.4% 和 55.9% 提升至 89.7% 和 99.7%, Mn^{2+} 去除率分别从 92% 和 91.3% 提升至 100%。可见当滤柱中溶解氧充足时,系统对氨氮和锰的去除效果显著提升。



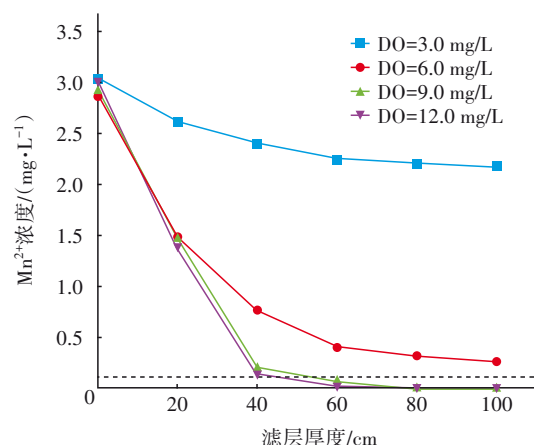
a. 双向流滤柱中氨氮的沿程变化



b. 双向流滤柱中锰的沿程变化



c. 单向流滤柱中氨氮的沿程变化



d. 单向流滤柱中锰的沿程变化

图 4 不同进水 DO 浓度下滤柱中氨氮和锰的沿程变化

Fig.4 Concentration profiles of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and Mn^{2+} in filters with different initial DO concentrations

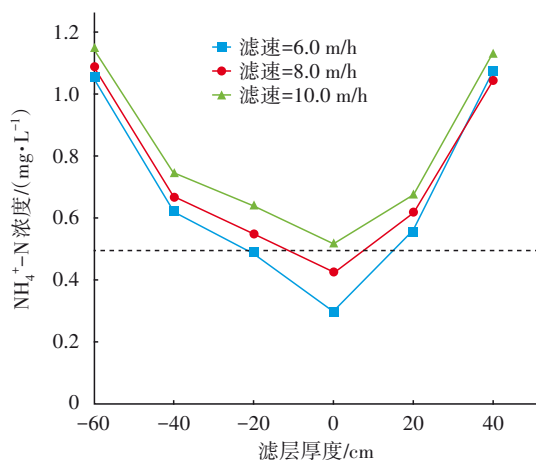
如图 4(b) 和 (d) 所示,当 DO 为 6.0~12.0 mg/L 时,两滤柱 0~20 cm 滤层对锰的去除量为 (1.5 ± 0.2) mg/L,并且不会随 DO 浓度的增加而增加。说明催化氧化反应中 DO 是限制因素,提高 DO 对氨氮的去除有促进作用,但当 DO 充足时,单位滤层对锰的去除能力达到上限,不再随 DO 浓度增加而增加。

2.2 水力条件的影响

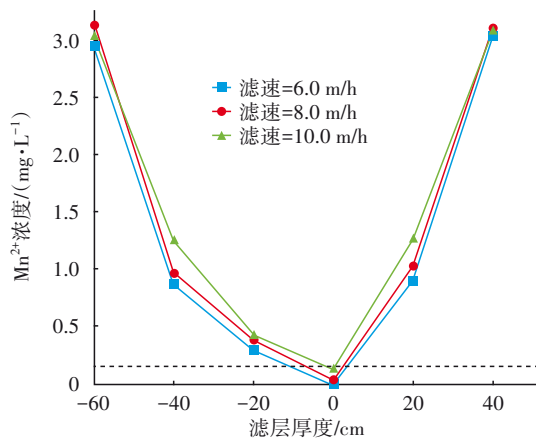
2.2.1 不同滤速的影响

如图 5 所示,提高滤速会导致 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 Mn^{2+} 的出水浓度曲线逐渐上移,达标所需的滤层厚度逐渐增加。在 B_1 中,滤速由 6.0 m/h 增加到 8.0 m/h 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 Mn^{2+} 的去除率分别由 75.2%、100% 下降到 49.3%、96.0%;当滤速达到 10.0 m/h 时,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 Mn^{2+} 为 0.52、0.12 mg/L,超过《生活饮用水卫生标准》,而 B_2 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 Mn^{2+} 浓度分别为

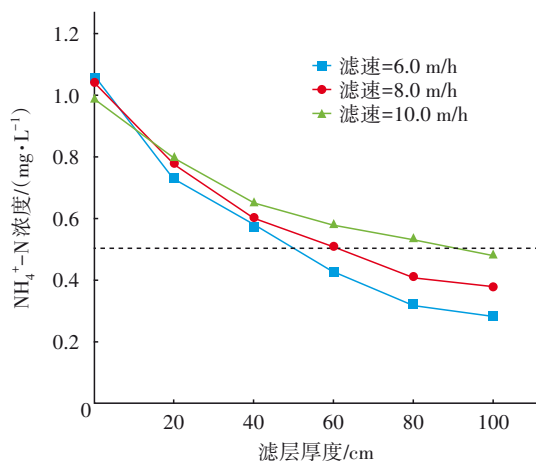
0.47、0.10 mg/L,出水达标。由此可知,滤速升高增大了污染物负荷,超过活性滤料的最大处理能力,且两者接触时间减少,使系统的去除能力下降。在中试条件下,双向流催化氧化过滤系统的最佳滤速为 8.0 m/h,同等滤速下,单向流的出水浓度低于双向流,其原因是单向流滤层厚度更大,延长了污染物与活性氧化膜的接触时间,从而使反应更充分。



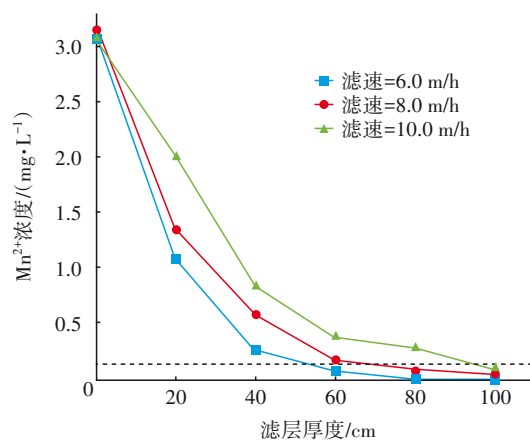
a. 双向流滤柱中氨氮的沿程变化



b. 双向流滤柱中锰的沿程变化



c. 单向流滤柱中氨氮的沿程变化



d. 单向流滤柱中锰的沿程变化

图 5 不同滤速条件下滤柱中氨氮和锰的沿程变化

Fig.5 Concentration profiles of NH_4^+-N and Mn^{2+} in filters with different filtration velocities

计算双向流上、下层滤料和单向流滤料的体积氧化速率^[16](单位时间单位体积滤料对氨氮和锰的去除量),结果如表 1 所示。其中,上滤层、下滤层、全层分别指厚度为 40、60、100 cm。各滤层对污染物的体积氧化速率随滤速增加而增加,在滤速为 8.0 m/h 时,双向流滤柱对氨氮和锰的总体积氧化速率分别为 21.20、103.43 g/(m³·h),单向流为 5.28、25.60 g/(m³·h)。由此可见,与单向流过滤相比,采用双向流过滤能充分利用活性氧化滤料,并将氨氮和锰的体积氧化速率提高 3 倍。在双向流滤柱中,上层为重力流过滤,下层为压力流过滤,下层压力过高影响了其溶解氧的传质速率,从而降低了下层氧化膜的活性,因此上滤层的体积氧化速率明显高于下滤层。

表 1 双向流滤柱不同滤层和单向流滤柱对氨氮和锰的体积氧化速率

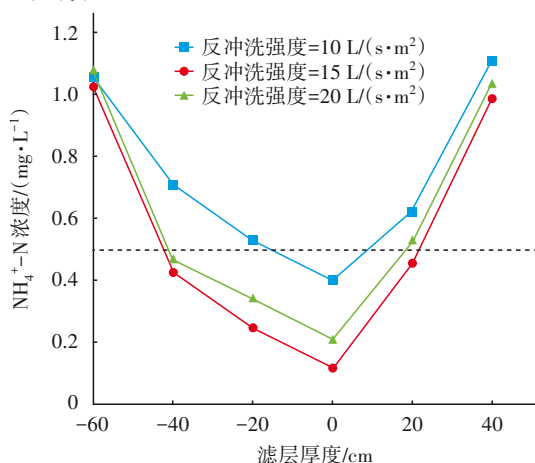
Tab.1 Volumetric oxidation rate of NH_4^+-N and Mn^{2+} in bi-flow and uni-flow filter

滤速/ (m·h ⁻¹)	氨氮/(g·m ⁻³ ·h ⁻¹)				锰/(g·m ⁻³ ·h ⁻¹)			
	B ₁			B ₂	B ₁			B ₂
	上滤 层	下滤 层	全层		上滤 层	下滤 层	全层	
6.0	11.70	7.60	19.30	4.62	45.90	29.60	75.50	18.36
8.0	12.40	8.80	21.20	5.28	62.06	41.37	103.43	25.60
10.0	15.50	9.00	24.50	5.10	74.00	49.33	123.33	29.70

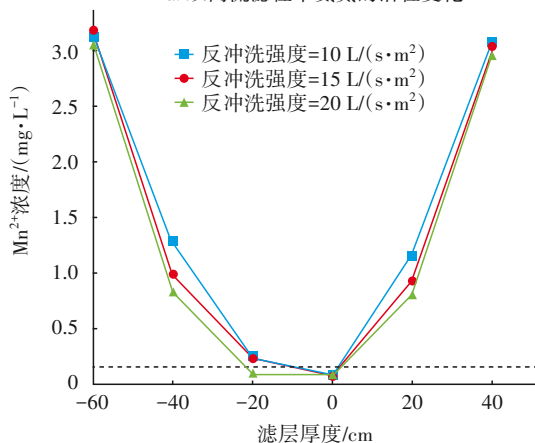
2.2.2 不同反冲洗强度的影响

对 B₁ 和 B₂ 采用强度分别为 10、15、20 L/(s·m²) 的水反冲洗,持续时间为 10 min。反冲洗结束 2 h 后

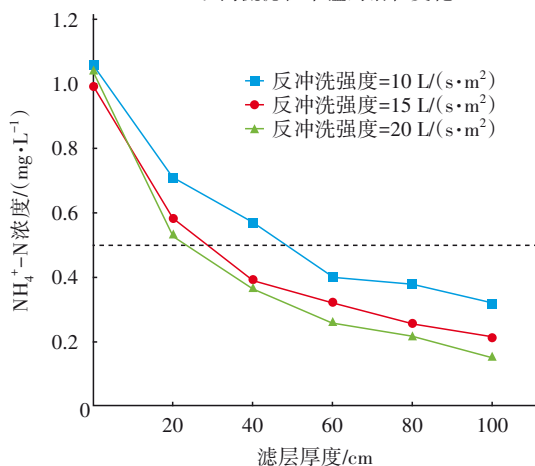
测定沿程出水氨氮和锰含量,考察反冲洗是否会造成滤柱短暂性的出水超标,以及两种滤柱在反冲洗后滤层的恢复能力,结果如图6所示。可见,随着反冲洗强度的增加,系统对氨氮和锰的去除能力增强。但在强度为 $15 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 的反冲洗条件下,双向流滤柱对氨氮的去除能力最佳,且对锰的去除没有明显影响。



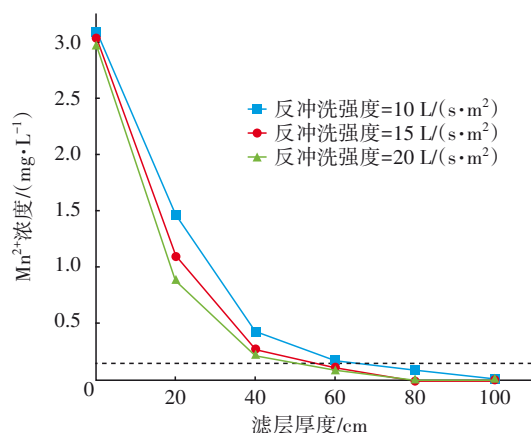
a. 双向流滤柱中氨氮的沿程变化



b. 双向流滤柱中锰的沿程变化



c. 单向流滤柱中氨氮的沿程变化



d. 单向流滤柱中锰的沿程变化

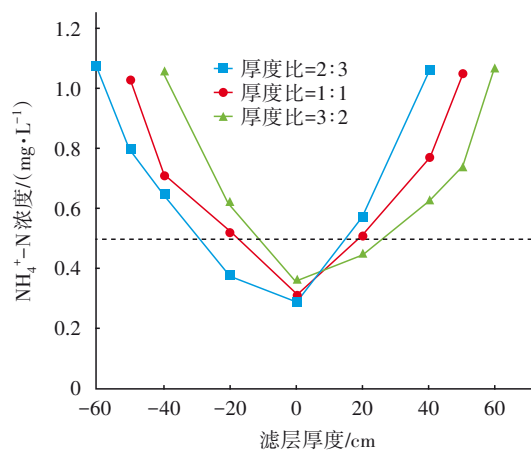
图6 不同强度反冲洗后滤柱中氨氮和锰的沿程变化

Fig.6 Concentration profiles of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and Mn^{2+} in filter at different backwash strength

分析上述现象的原因是过大的反冲洗强度使滤层膨胀率过高,破坏滤层,导致滤柱中滤料发生内循环流化现象,颗粒之间的碰撞几率增加,导致部分氧化膜脱落,从而降低对污染物的去除效果。为保持滤料完整性并恢复其处理能力,确定最佳反冲洗强度为 $15 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。

2.2.3 双向流上下滤层厚度比例的影响

在控制滤层总厚度为 100 cm 条件下,改变双向流滤柱上下滤层厚度比例,结果见图7。随着上下滤层厚度比例增加, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沿程浓度曲线上移,出水浓度升高[见图7(a)],由于下向流过滤催化氧化反应主要发生在滤层前 40 cm ,所以增大上滤层厚度对处理效果并无提升。此外,当滤层厚度 $>40 \text{ cm}$ 时,滤层能将 3.0 mg/L 的 Mn^{2+} 处理达标,改变上下滤层比例对出水锰浓度无影响[见图7(b)],由于催化氧化反应中氨氮消耗大部分溶解氧,所以 DO 变化趋势与氨氮变化趋势相同[见图7(c)]。



a. 氨氮的沿程变化

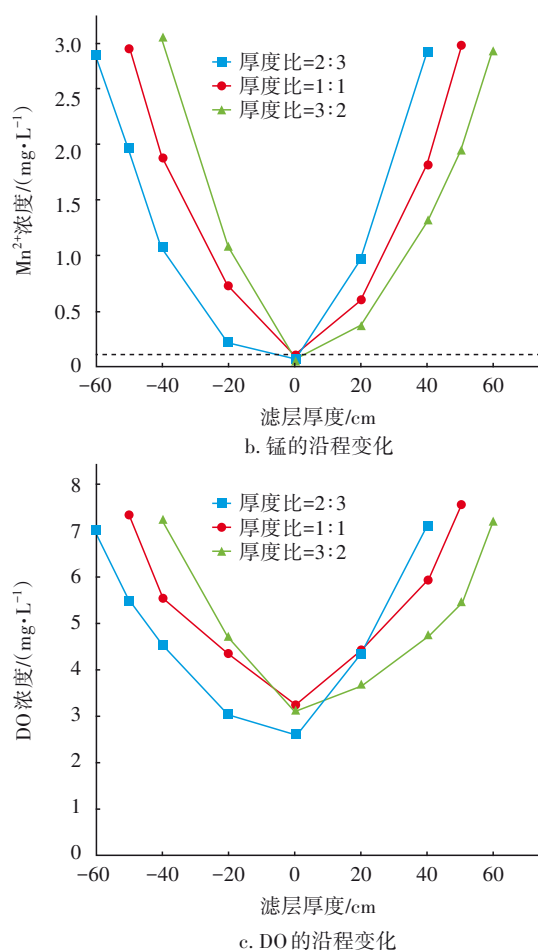


图7 双向流滤柱中不同上下滤层厚度比例下氨氮、锰和DO的沿程变化

Fig.7 Concentration profiles of NH_4^+-N , Mn^{2+} and DO in bi-flow filter with different thickness ratio of filter layer

因此在本试验条件下,双向流上下滤层最佳比例为2:3(40 cm:60 cm)。此外,滤料的粒径分布也是其影响因素之一,沿着水流方向,下层滤料粒径由粗到细,而上层则相反,下层的反粒度过滤提高了滤层的纳污能力并延长了处理周期。

2.3 滤料结构特性分析

2.3.1 形貌分析

对运行前后滤料表面的形貌特征进行SEM表征($\times 1\,000$ 倍),结果如图8所示。运行前的石英砂滤料表面覆盖了一层铁锰复合氧化膜,呈块状且比较光滑,并有明显的缝隙,稳定运行后的活性滤料表面均附着了大量颗粒状的锰氧化物,具有丰富的孔隙,并且单向流和双向流上、下层滤料表面形貌没有明显的区别。由此可见,在催化氧化过滤过程中,锰会被氧化成为新的锰氧化物并附着在活性滤

料表面,增加了比表面积,为吸附污染物提供了更多的活性位点。

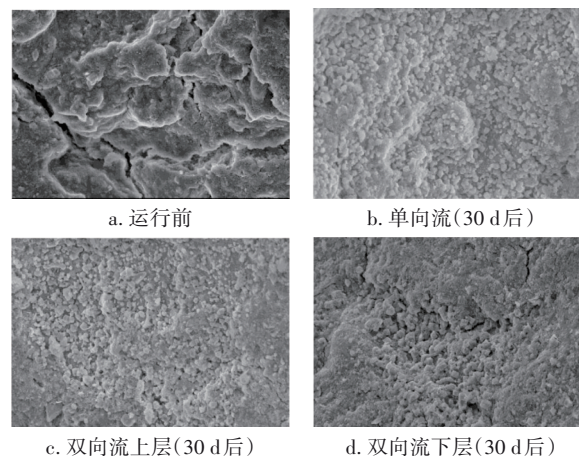


图8 运行前后活性滤料表面SEM照片

Fig.8 SEM image of active filter material surface before and after operation

2.3.2 滤料元素组成和比表面积

利用EDS对滤柱运行前后滤料表面活性氧化膜的元素组成进行分析,结果如表2所示。活性氧化膜主要由Mn、O、Si、C、Fe组成,运行后Mn、O和Fe的比例增加。双向流上层锰氧化物滤膜中Mn元素占39.61%,高于双向流下层(37.50%)和单向流(37.24%)。运行前,滤料表面SiO₂较多,随着催化氧化反应的进行,锰氧化物增多,证明在催化氧化过滤过程中,新的锰氧化物生成并附着在活性滤料表面。

表2 活性氧化膜的元素含量百分比

Tab.2 Percentage of each element content in oxide

滤料	Mn	O	Fe	Ca	Si	Al	C
运行前	23.93	19.47	6.77	2.89	29.06	0.20	17.68
单向流	37.24	30.26	8.44	1.57	10.01	0.11	12.37
双向流上层	39.61	30.31	8.62	1.42	9.92	0.11	10.01
双向流下层	37.50	30.46	8.50	1.68	10.32	0.12	11.66

不同时期的活性滤料比表面积对比见表3。与运行前相比,稳定运行30 d后活性滤料的比表面积明显增加,其中双向流上层的比表面积和总孔容扩大了近4倍,平均孔径也从10.82 nm增加到13.63 nm。滤料比表面积增大,对氨氮和锰的吸附位点增多,增强了滤层对污染物的去除能力,这与SEM和EDS中滤料表面生成颗粒状锰氧化物的结果一致。同时,双向流上层氧化膜中Mn元素占比和比表面

积明显高于下层和单向流,证实了双向流上层的反应速率优于下层和单向流。

表 3 不同滤料的 BET 分析结果

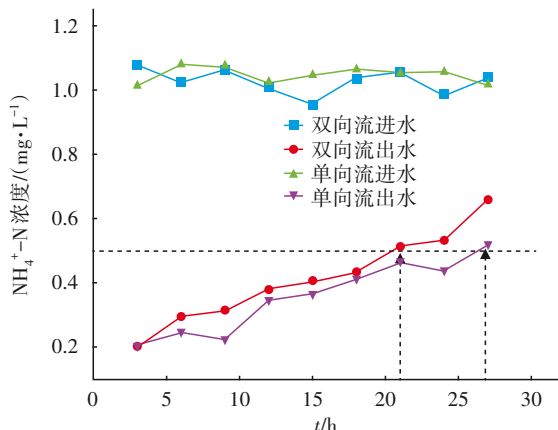
Tab.3 Results of BET analysis of different filter materials

滤料	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
运行前	0.499	1.514	10.82
单向流	2.192	7.112	12.98
双向流上层	2.226	7.851	13.63
双向流下层	2.165	6.894	12.36

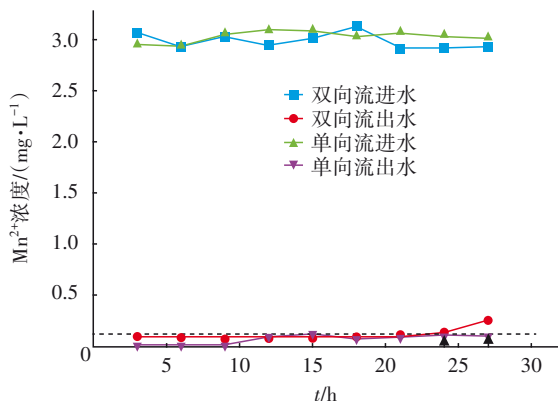
2.4 双向流与单向流滤柱对比分析

2.4.1 单周期去除效果对比

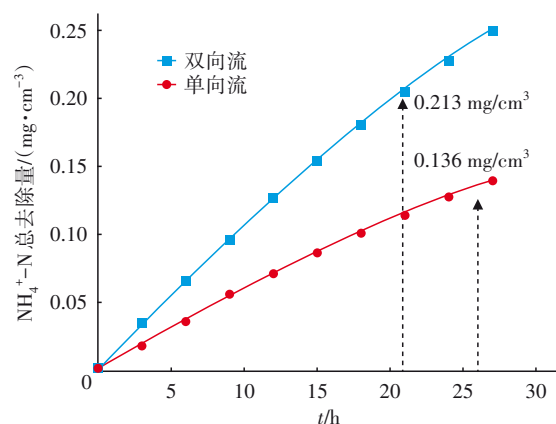
在一个反冲洗周期内,两系统去除 NH_4^+-N 和 Mn^{2+} 的能力对比如图 9 所示。两个滤柱的出水 NH_4^+-N 浓度均随时间逐渐升高,且 B_2 出水浓度总是低于 B_1 ,第 21 小时 B_1 出水 NH_4^+-N 超标,而 B_2 持续到第 26 小时才出现超标现象。两种滤柱对 Mn^{2+} 的去除并无明显区别,24 h 内出水 Mn^{2+} 均低于 0.1 mg/L。由此可见,双向流滤柱对氨氮和锰的持续达标处理时间(21 h)明显低于单向流滤柱的持续达标处理时间(26 h),即反冲洗周期缩短了 19%。



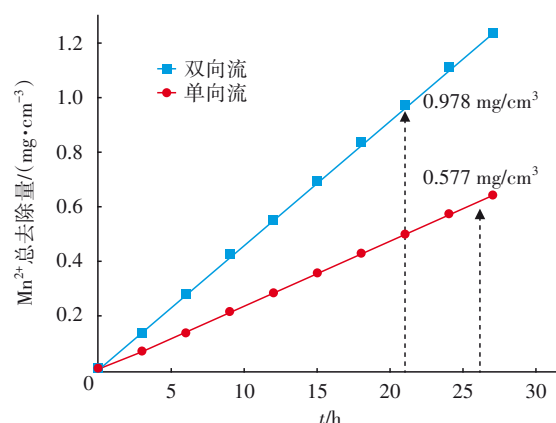
a. 进出水氨氮浓度随时间的变化



b. 进出水锰浓度随时间的变化



c. 氨氮总去除量随时间的变化



d. 锰总去除量随时间的变化

图 9 双向流和单向流滤柱中氨氮和锰的进出水浓度以及单位滤料总去除量随时间的变化

Fig.9 Variations in NH_4^+-N and Mn^{2+} with time and the comparison of mass removal rate in bi-flow and uni-flow filters

两种滤柱对 NH_4^+-N 和 Mn^{2+} 的总去除量随时间几乎呈线性增加,但 B_1 采取双向进水,水力负荷是 B_2 的 2 倍。在一个反冲洗周期内, B_1 与 B_2 中滤料对 NH_4^+-N 的总去除量分别为 0.213、0.136 mg/cm^3 ,对 Mn^{2+} 的总去除量分别为 0.978、0.577 mg/cm^3 ,与 B_2 相比, B_1 对 NH_4^+-N 和 Mn^{2+} 的总去除量分别提高了 56.6% 和 69.5%。综上所述,采用双向流滤柱进行催化氧化过滤,由于滤层厚度减小,其抗污染物负荷降低,反冲洗周期缩短 19%,但由于水力负荷高,单位时间处理水量翻倍,所以反冲洗周期内对氨氮和锰的总去除量显著提高。

2.4.2 持续运行去除效果对比

与地表水相比,地下水受污染程度相对较轻,因此原水中 NH_4^+-N 和 Mn^{2+} 的含量也较低。控制滤速为 8.0 m/h、DO 为 (6.5±0.5) mg/L,考察两种催化

氧化滤柱对低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Mn^{2+} 原水的长期处理效果。0~10 d 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Mn^{2+} 分别为 (1.5 ± 0.1) 、 (3.0 ± 0.2) mg/L, 双向流滤柱对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Mn^{2+} 的平均去除率分别为 72% 和 95%, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 达标, 但浓度较高, 出水 Mn^{2+} 不达标。所以在 10~20 d 降低进水浓度至 (1.0 ± 0.1) 、 (2.0 ± 0.2) mg/L, 出水氨氮平均浓度降低至 0.23 mg/L, 平均去除率为 77%, 并且对锰的去除率提高至 100%。整个运行过程中, 双向流滤柱与单向流滤柱处理效果一致, 实现了双向流催化氧化对低浓度氨氮和锰的稳定去除。

3 结论

① 由于 DO 的限制, 催化氧化反应主要发生在 0~40 cm 滤层, 双向流催化氧化过滤与单向流过滤达到相同的处理效果, 能够稳定地同步去除进水中低浓度氨氮 (<1.5 mg/L) 和锰 (<3.0 mg/L)。

② 增加进水锰浓度能促进滤层对氨氮的去除, 由于溶解氧传质差异, 双向流滤柱的上滤层对污染物的去除速率优于下滤层和单向流滤层, 出水氨氮和锰达标所需滤层厚度更小。

③ 双向流系统对水力条件的耐受能力低于单向流系统, 最佳滤速和反冲洗强度为 8.0 m/h 和 15 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 过高的反冲洗强度会导致双向流滤层出现流化现象, 降低对污染物的去除能力。相同滤速条件下, 双向流系统对氨氮和锰的体积氧化速率是单向流的 4 倍。

④ 与单向流过滤相比, 双向流过滤减小了滤层厚度, 增大了水力负荷, 周期内对氨氮和锰的总去除量分别提高了 56.6% 和 69.5%, 处理水量提升 1 倍, 但反冲洗周期缩短了 19%。

参考文献:

- [1] 李圭白, 杨海洋, 仲琳, 等. 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(21): 1-6.
LI Guibai, YANG Haiyang, ZHONG Lin, *et al.* Effect of manganese oxides film activity on removal efficiencies of manganese and ammonia nitrogen by contact oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(21): 1-6 (in Chinese).
- [2] 郭敏, 黄廷林, 文刚, 等. 接触氧化过滤去除地表水中的氨氮 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6212-6216.
GUO Min, HUANG Tinglin, WEN Gang, *et al.* Removing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from surface water by contact oxidation filtration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6212-6216 (in Chinese).
- [3] 武俊彬, 黄廷林, 程亚. 同步去除水中铁、锰、氨氮滤池的快速启动与运行控制[J]. 中国给水排水, 2016, 32(15): 20-25.
WU Junbing, HUANG Tinglin, CHENG Ya. Rapid start-up and operation control of catalytic oxidation filter for simultaneous removal of iron, manganese and ammonia nitrogen from groundwater [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(15): 20-25 (in Chinese).
- [4] 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
Standardization Administration of the People Republic of China. Standards for Drinking Water Quality: GB 5749-2022 [S]. Beijing: China Standards Press, 2022 (in Chinese).
- [5] 李冬, 曾辉平, 张杰. 饮用水除铁除锰科学技术进展 [J]. 给水排水, 2011, 37(6): 7-13.
LI Dong, ZENG Huiping, ZHANG Jie. Review of iron and manganese removal technology in drinking water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 37(6): 7-13 (in Chinese).
- [6] ABU HASAN H, SHEIKH ABDULLAH S R, KAMARUDIN S K, *et al.* On-off control of aeration time in the simultaneous removal of ammonia and manganese using a biological aerated filter system [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2013, 91: 415-422.
- [7] ABU HASAN H, SHEIKH ABDULLAH S R, KAMARUDIN S K, *et al.* Simultaneous $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and Mn^{2+} removal from drinking water using a biological aerated filter system: effects of different aeration rates [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118: 547-556.
- [8] LI X K, CHU Z R, LIU Y J, *et al.* Molecular characterization of microbial populations in full-scale biofilters treating iron, manganese and ammonia containing groundwater in Harbin, China [J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 234-239.
- [9] HUANG T L, CAO X, ZHANG Q, *et al.* Catalytic oxidation of high concentration ammonia in groundwater by a naturally formed co-oxide filter film [J].

- Desalination and Water Treatment, 2013, 52 (7) : 1615-1623.
- [10] 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.
- [11] 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).
- [12] 朱来胜,黄廷林,程亚,等. 地下水中锰对接触氧化滤池快速启动的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(21): 6-12.
- ZHU Laisheng, HUANG Tinglin, CHENG Ya, *et al.* Effect of influent manganese concentration on start-up of contact oxidation filter in groundwater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (21) : 6-12 (in Chinese).
- [13] 邵跃宗,黄廷林,史昕欣,等. 地下水中二价锰对成熟石英砂滤层去除氨氮的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 6893-6897.
- SHAO Yuezong, HUANG Tinglin, SHI Xinxin, *et al.* Effect of manganese ion on the remove of ammonium in groundwater by co-oxides film coating on silica sands [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 6893-6897(in Chinese).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] 白筱莉,黄廷林,张瑞峰,等. 铁锰复合氧化膜同步去除地表水中氨氮和锰[J]. 中国环境科学, 2017, 37(12): 4534-4540.
- BAI Xiaoli, HUANG Tinglin, ZHANG Ruifeng, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by iron-manganese co-oxides film [J]. China Environmental Science, 2017, 37 (12) : 4534-4540(in Chinese).
-
- 作者简介:张杰(1997-)男,重庆人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水中氟、硬度、氨氮及重金属的高效去除。
- E-mail: zj1030549564@163.com
- 收稿日期: 2022-06-06
- 修回日期: 2022-06-16

(编辑:李德强)

借自然之力, 护绿水青山