

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.008

水循环对复合锰氧化物催化氧化氨氮和锰的影响

李普壮^{1,2,3}, 黄廷林^{1,2,3}, 程 亚^{1,2,3}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 在通过形成复合锰氧化物去除地下水中氨氮和锰的工艺中, 针对非循环系统中生成复合锰氧化物的需水量巨大、生产成本高的问题, 将非循环系统改为循环水定期更新系统和循环水持续更新系统, 对比循环系统和非循环系统形成的复合锰氧化物对氨氮和锰的去除效果以及滤料膜的增长规律。结果表明, 循环水定期更新系统的除锰能力最强, 3种不同系统均能够有效去除氨氮; 循环水定期更新系统中的成熟滤料去除氨氮和锰时有一段适应期; 投加高锰酸钾阶段和成熟滤料去除氨氮与锰时, 循环水定期更新系统中滤料膜负载量增长得最快。

关键词: 地下水; 锰; 氨氮; 复合锰氧化物; 循环系统; 催化氧化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0052-07

Impact of Water Circulation on Catalytic Oxidation of Ammonia Nitrogen and Manganese by Composite Manganese Oxide

LI Pu-zhuang^{1,2,3}, HUANG Ting-lin^{1,2,3}, CHENG Ya^{1,2,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China; 3. Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environmental Ecology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In the process of removing ammonia nitrogen and manganese from groundwater by forming composite manganese oxides, the non-circulating system was replaced with the circulating water regular renewal system and continuous renewal system, to address the significant water demand and high production costs associated with generating composite manganese oxides in non-circulating system. This study compared the efficacy of composite manganese oxides in removing ammonia nitrogen and manganese in both circulating and non-circulating systems, as well as the dynamics of oxide film growth. The circulating water regular renewal system exhibited the highest capacity for manganese removal, while all three systems demonstrated effective ammonia nitrogen removal capabilities. An adaptation period occurred when ammonia nitrogen and manganese was removed by the mature filter media in the circulating water renewal system. During the stages of adding potassium permanganate and removing

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778521); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400706); 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

ammonia nitrogen and manganese with mature filter media, the oxide film load on filter media of the circulating water regular renewal system exhibited the most rapid increase.

Key words: groundwater; manganese; ammonia nitrogen; composite manganese oxide; circulating system; catalytic oxidation

近年来,地下水中氨氮和锰超标问题日益突出,对饮用水水质安全造成一定威胁^[1]。已有的研究发现,在处理含锰和氨氮的地下水时,通过投加高锰酸钾,可在石英砂表面形成复合锰氧化膜,滤料成熟后,无需继续投加高锰酸钾,该氧化膜可以有效去除氨氮和锰^[2]。武俊槟等人^[3]已在中试装置中实现了复合锰氧化膜的快速制备,但其是在非循环系统中进行的,如用于实际工程,对水量需求很大,会导致水资源的浪费和生产成本的提高。为此,笔者在非循环系统的基础上,将两个非循环系统改为两个循环系统,即循环水定期更新系统和循环水持续更新系统,探究循环水系统与非循环系统的滤料成熟速率以及去除氨氮和锰的差异,旨在为将此技术应用于工程实际提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验装置

实验地点为西安市北郊某地下水厂,实验装置为3个相同的有机玻璃滤柱,内径为100 mm,总高度为3 900 mm,滤料填充高度为1 100 mm,滤柱从上到下依次为水头变化区、滤层、承托层、配水配气室^[1],沿滤层高度方向设置取样口。3个滤柱分别为非循环系统、循环水持续更新系统和循环水定期更新系统,其中,循环水定期更新系统见图1。

在循环水定期更新系统中,储水桶的水每19 d更换一次,在前期投加高锰酸钾阶段,通过加药泵加入高锰酸钾和氯化锰,氯化铵每天一次性投加在储水桶中;后期停止投加高锰酸钾,每天一次性在储水桶中投加氯化铵和氯化锰,投药0.5 h后,用聚乙烯塑料瓶从取样口取样。在循环水持续更新系统中,储水桶的水持续更新,前期通过加药泵加入高锰酸钾、氯化锰和氯化铵;后期停止投加高锰酸钾,通过加药泵持续投加氯化铵和氯化锰^[4]。对于非循环系统,前期通过加药泵持续投加高锰酸钾、氯化锰和氯化铵;后期停止投加高锰酸钾,通过加药泵投加氯化锰和氯化铵。两个循环系统的出水排入储水桶,而非循环系统的出水直接排出。

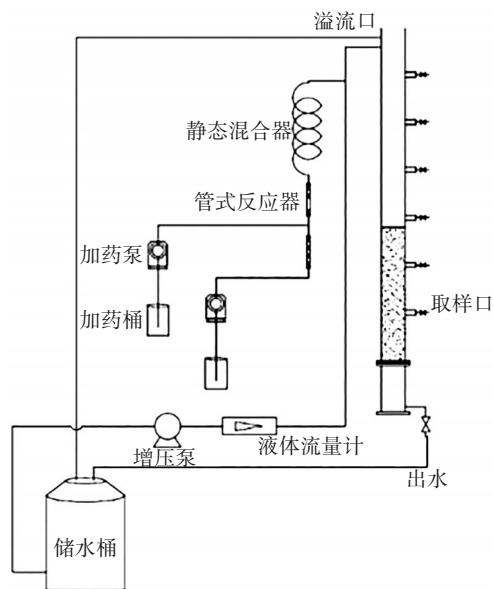


图1 循环水定期更新系统示意

Fig.1 Schematic diagram of circulating water regular renewal system

1.2 实验用水

实验用水为西安北郊某地下水厂进水,其pH为7.9~8.2,温度为16~23℃,DO为4~8 mg/L, Mn为0~0.06 mg/L, NH_4^+-N 为0~0.3 mg/L, NO_3^--N 为0~0.3 mg/L, NO_2^--N 为0~0.04 mg/L。

1.3 实验方法

1.3.1 复合锰氧化物的制备

将洗净的石英砂填入3个滤柱系统中,滤速设置为8 m/h,进水氨氮浓度为1 mg/L^[5],锰浓度为1 mg/L,高锰酸钾投加量按锰完全氧化需求量的90%计算^[3]。滤柱的反冲洗周期为2 d,反冲洗方式为水冲,水冲强度为3.5~4 L/(s·m²),水冲时间为6 min^[1]。系统运行12 d后,停止投加高锰酸钾。

1.3.2 成熟滤料对氨氮和锰的去除效果研究

3个系统中的滤料成熟后,将两个循环系统改成为非循环系统,通过加药泵持续投加氯化铵和氯化锰,考察成熟滤料对氨氮和锰的催化氧化效能。

1.4 分析项目与方法

所取水样先经0.45 μm滤膜过滤后再进行水质

分析,其中,锰采用高碘酸钾氧化分光光度法测定,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,pH采用哈希便携式pH计测定。

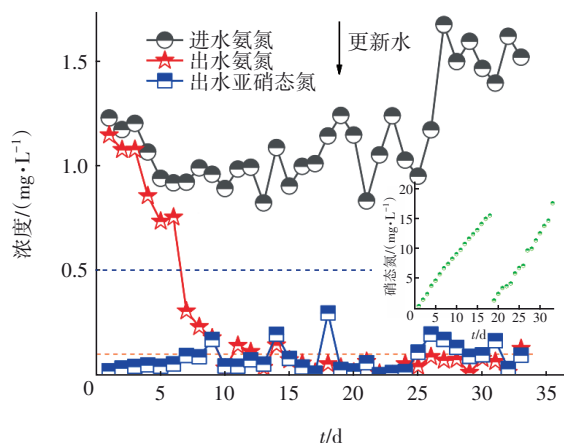
膜负载量的测定方法:定期从3个系统中取出一些滤料,经高温烘干后,称取一定量的滤料放入烧杯中,倒入一定量的盐酸,用玻璃棒搅拌,然后用纯水清洗多次直至清洗干净,再经高温烘干后称质量,两次所称的质量差即为膜负载量。

2 结果与讨论

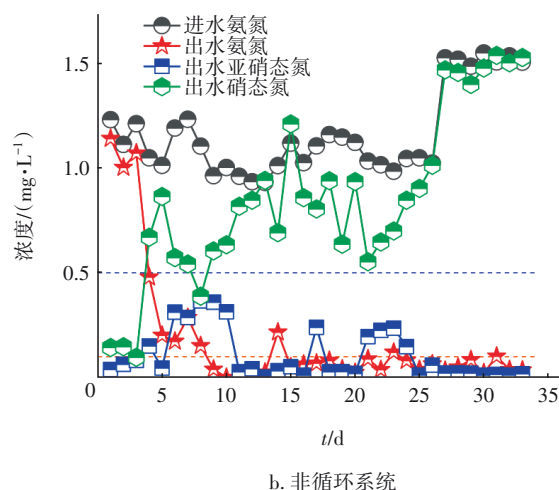
2.1 复合锰氧化物催化活性比较

2.1.1 除氨氮效果比较

为了比较非循环系统和循环水定期更新系统对氨氮的去除效能,将运行分为投加高锰酸钾阶段和停止投加高锰酸钾阶段,运行效果见图2。在投加高锰酸钾阶段(前12 d),循环水定期更新系统在7天出水氨氮浓度降至0.5 mg/L以下,在10~12 d,出水氨氮浓度维持在0.1 mg/L左右;而对于非循环系统,运行至第4天出水氨氮浓度降至0.5 mg/L以下,在9~12 d出水氨氮浓度稳定在0.1 mg/L以下。在13~33 d,停止投加高锰酸钾,当进水氨氮浓度分别在1和1.5 mg/L左右时,两个系统对氨氮均有较好的去除效果,出水氨氮浓度稳定在0.5 mg/L以下。比较发现,非循环系统挂膜有效去除氨氮的速率更快,循环水定期更新系统虽然去除速率慢一些,但是其滤料成熟后,对氨氮也有很好的去除效果。另外,在循环水定期更新系统中,由于水的循环,导致硝态氮积累,在第19天更新储水桶的水,发现更新前后氨氮的去除效果并没有明显变化,因此硝态氮积累对氨氮的去除影响不大。



a. 循环水定期更新系统



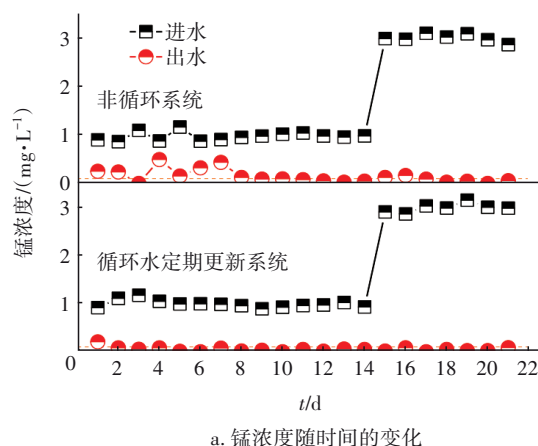
b. 非循环系统

图2 不同系统对氨氮的去除效果

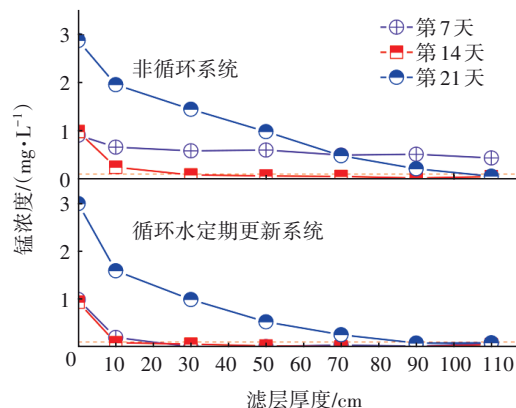
Fig.2 Removal efficiency of ammonia nitrogen by different systems

2.1.2 除锰效果比较

控制进水锰浓度分别为1、3 mg/L,非循环系统和循环水定期更新系统的除锰效能见图3。



a. 锰浓度随时间的变化



b. 锰浓度沿滤层的变化

图3 不同系统对锰的去除效能

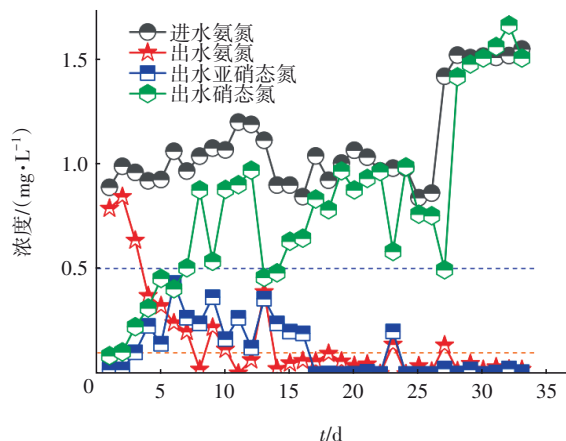
Fig.3 Removal efficiency of manganese by different systems

由图3(a)可知,停止投加高锰酸钾后,对于循环水定期更新系统,运行2 d后出水锰降到0.1 mg/L以下,之后除锰能力保持稳定,后期提高进水锰浓度至3 mg/L,出水锰浓度仍然稳定在0.1 mg/L以下;对于非循环系统,运行8 d后出水锰浓度稳定在0.1 mg/L以下,后期提高进水锰浓度至3 mg/L,出水锰浓度升至0.1 mg/L以上,但随着系统的继续运行,出水锰浓度很快降至0.1 mg/L以下。

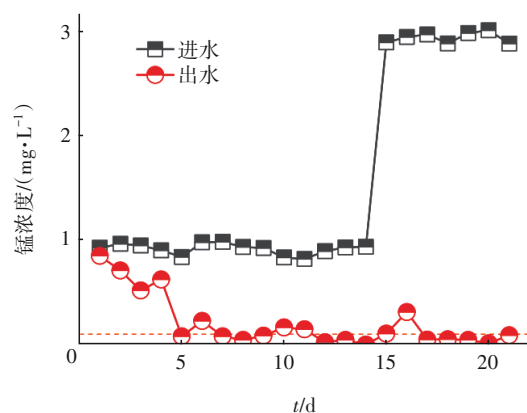
锰浓度沿滤层的变化见图3(b)。非循环系统运行至第7天时出水锰浓度仍超过0.1 mg/L。在第14天,非循环系统需要30 cm的滤料厚度可使锰达标,而循环水定期更新系统只需要10 cm的滤料厚度。在第21天,进水锰浓度提高至3 mg/L,两种系统在110 cm滤层厚度处均可使锰降至0.1 mg/L以下;比较前30 cm滤层的除锰负荷可以发现,循环水定期更新系统可以去除1.999 mg/L的锰,非循环系统可以去除1.433 mg/L的锰。综上可知,循环水定期更新系统对锰的去除能力更强、更稳定。

2.2 换水周期对循环系统去除氨氮和锰的影响

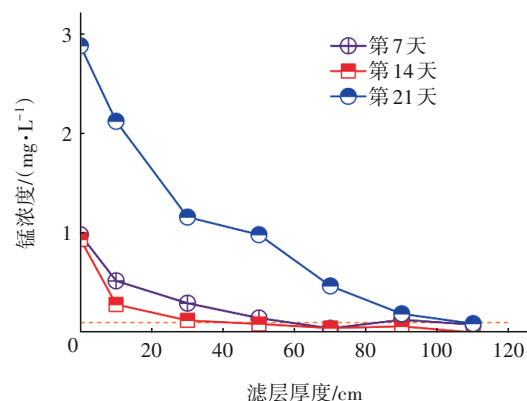
为了考察储水桶换水周期对循环系统去除氨氮和锰是否有影响,将循环系统分为循环水定期更新系统和循环水持续更新系统,其中循环水持续更新系统对氨氮和锰的去除效果见图4。由图4(a)可知,循环水持续更新系统运行至第4天时出水氨氮浓度降至0.5 mg/L以下,运行10 d后出水氨氮浓度降至0.1 mg/L以下,之后出水氨氮浓度基本稳定在0.1 mg/L以下。对比图2(a)可知,循环水持续更新系统有效去除氨氮的速率并没有变快。



a. 对氨氮的去除效果



b. 对锰的去除效果



c. 锰浓度沿滤层的变化

图4 循环水持续更新系统对氨氮和锰的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of ammonia nitrogen and manganese in circulating water continuous renewal system

由图4(b)可知,循环水持续更新系统运行至第5天时出水锰浓度降至0.1 mg/L以下,但后期会有锰超标的情况发生。当进水锰浓度提高到3 mg/L时,系统运行3 d后出水锰浓度降至0.1 mg/L以下。由图4(c)可知,对于循环水持续更新系统,当进水锰浓度为1 mg/L时,在第7天需要70 cm厚的滤层使锰降至0.1 mg/L以下,在第14天需要30 cm厚的滤层使锰降至0.1 mg/L以下;当进水锰浓度提高到3 mg/L时,前30 cm滤层可以去除1.723 mg/L的锰,除锰能力低于循环水定期更新系统。综上可知,循环水定期更新系统的除锰能力更好、更稳定。

2.3 成熟滤料催化氧化氨氮和锰的效能

2.3.1 成熟滤料除氨氮效果比较

为了考察不同系统中成熟滤料对氨氮的去除能力,控制进水氨氮浓度分别在1.5和2 mg/L,3个系统的运行效果如图5所示。非循环系统和循环水持续更新系统中的成熟滤料在初始阶段已能够有

效去除氨氮;而循环水定期更新系统的成熟滤料对氨氮的去除有一个适应期,当进水氨氮为1.5 mg/L时,运行6 d后出水氨氮浓度可稳定在0.5 mg/L以下。在第1~13天,进水氨氮为1.5 mg/L,3个系统的出水氨氮浓度先后都能够降至0.1 mg/L以下;在第14~19天,进水氨氮为2 mg/L,3个系统的出水氨氮浓度均升高,其中循环水定期更新系统的出水氨氮浓度超过了0.5 mg/L;在第20~23天,进水氨氮恢复至1.5 mg/L,3个系统的出水氨氮浓度均恢复到0.1 mg/L以下。综上可知,在前期,循环水定期更新系统中成熟滤料去除氨氮的能力较差,但随着系统的运行,其去除氨氮的能力逐渐提高。

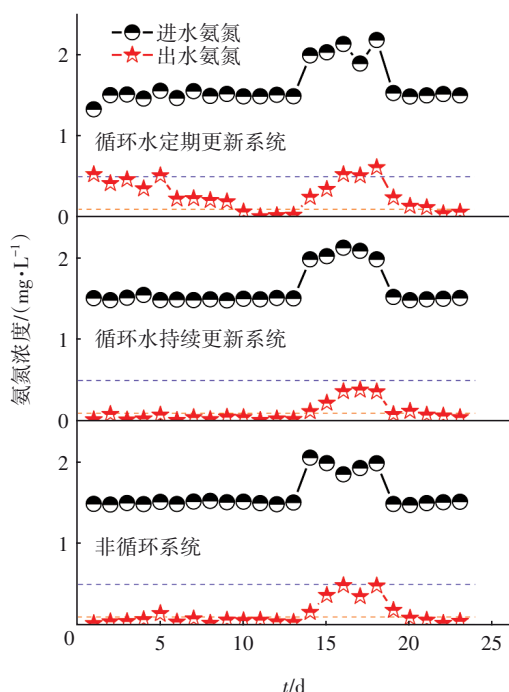


图5 不同系统中成熟滤料对氨氮的去除效果

Fig.5 Removal efficiency of ammonia nitrogen by mature filter media in different systems

2.3.2 成熟滤料除锰效果比较

控制进水锰浓度分别为3和5 mg/L,考察3个系统中成熟滤料对锰的去除效果,结果如图6所示。非循环系统和循环水持续更新系统中的成熟滤料在初始阶段已能够有效去除锰;而循环水定期更新系统中的成熟滤料对锰的去除有一个适应期,当进水锰浓度为3 mg/L时,运行11 d后出水锰浓度降至0.1 mg/L以下。在前19 d,进水锰浓度为3 mg/L,3个系统的出水锰浓度先后都能降到0.1 mg/L以下;在第20~23天,进水锰提高至5 mg/L,3个系统的出

水锰浓度均超过了0.1 mg/L。通过比较发现,在前期,循环水定期更新系统中成熟滤料的除锰能力较差,但随着系统的运行,其除锰能力逐渐提高。

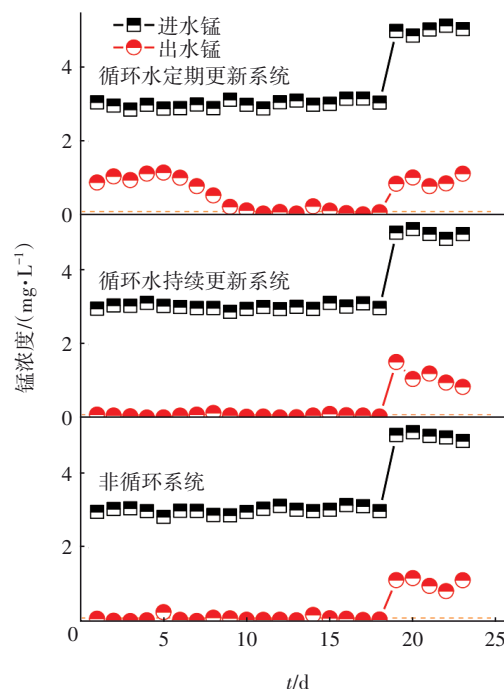


图6 不同系统中成熟滤料对锰的去除效果

Fig.6 Removal efficiency of manganese by mature filter media in different systems

2.3.3 成熟滤料对氨氮和锰的最大去除负荷

为了考察3个系统中成熟滤料对氨氮和锰的最大去除负荷,将进水氨氮和锰浓度分别控制在1.5和3、2和3、1.5和5 mg/L,结果如图7所示。

当进水氨氮浓度为1.5 mg/L、锰浓度为3 mg/L时,3个系统中的成熟滤料对氨氮和锰均能有效去除,前30 cm滤层可以把氨氮降到0.5 mg/L以下,在110 cm滤层处出水锰达标。提高进水氨氮浓度至2 mg/L、锰浓度仍为3 mg/L,3个系统出水氨氮浓度均升高,其中循环水定期更新系统出水氨氮浓度超过0.5 mg/L,非循环系统出水氨氮浓度为0.482 mg/L,循环水持续更新系统出水氨氮浓度为0.259 mg/L,可以发现,循环水持续更新系统对氨氮有较好的去除能力;与此同时,3个系统仍能够有效去除锰。恢复进水氨氮浓度为1.5 mg/L,将进水锰浓度提高至5 mg/L,可以发现,3个系统中的成熟滤料都能使氨氮降到0.1 mg/L以下,但出水锰浓度均远远超过了0.1 mg/L,非循环系统、循环水定期更新系统、循环水持续更新系统出水锰浓度分别为1.121、0.852、

1.123 mg/L。因此,在滤速为8 m/h条件下,3个系统中的成熟滤料最大能够有效去除1.5 mg/L的氨氮和3 mg/L的锰。

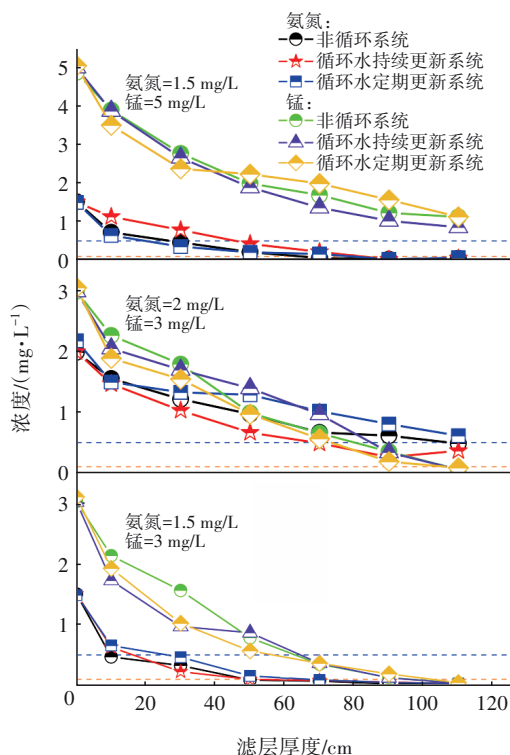


图7 成熟滤料对氨氮和锰的去除负荷

Fig.7 Removal load of ammonia nitrogen and manganese by mature filter media

2.4 滤料的膜负载量比较

分别在第12、33、40和51天取出一定滤料,考察不同系统中滤料的膜负载量变化情况,结果如图8所示。

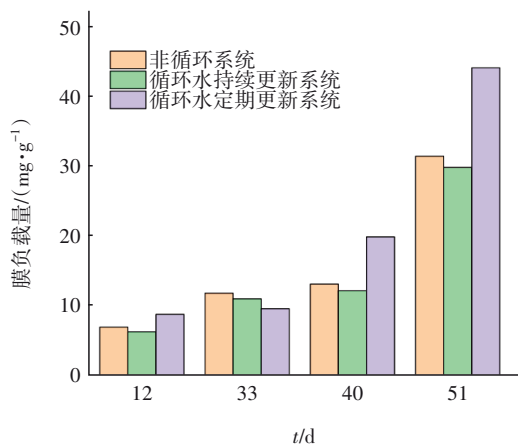


图8 不同系统中滤料的膜负载量

Fig.8 Biofilm load of filter media in different systems

在前12 d投加高锰酸钾阶段,非循环系统、循

环水持续更新系统和循环水定期更新系统中滤料的膜负载量分别为6.94、6.27、8.76 mg/g,该阶段的膜增长量主要源自高锰酸钾和氯化锰反应所形成的锰氧化物,通过比较发现,循环水定期更新系统在此阶段的膜增长量最多。从第13天开始停止投加高锰酸钾,可以发现,在13~33 d每个系统中的滤料膜增长都比较缓慢。在后期不同滤料去除氨氮和锰的应用中,即在34~40 d和41~51 d,循环水定期更新系统中的滤料膜增长很多,膜负载量由9.58 mg/g分别增长到19.85和44.04 mg/g;非循环系统和循环水持续更新系统中的滤料在41~51 d期间膜增长很快,膜负载量分别由13.10和12.14 mg/g增长到31.40和29.80 mg/g。

在投加高锰酸钾阶段,循环水定期更新系统中膜增长量最多,这可能是因为该阶段锰氧化物主要是由高锰酸钾和氯化锰反应形成,由于氯化锰的投加量多于实际消耗的量,所以循环水中会有更多的锰与高锰酸钾反应生成锰氧化物;而在13~33 d,循环水持续更新系统中滤料膜增长缓慢,这可能是由于该系统为一次性投药,锰的去除总量相对另外两个系统少很多;在第34~51天,循环水定期更新系统改为非循环系统,投药方式变为持续投加,所以循环水定期更新系统中的滤料膜增长很快。在第34~40天,非循环系统和循环水持续更新系统中的滤料膜增长缓慢,这可能是因为该阶段两个系统中滤料的膜负载强度弱于循环水定期更新系统中的滤料,会有更多的膜由于定期的反冲洗而被冲走;在该阶段,非循环系统、循环水持续更新系统和循环水定期更新系统中20 mL滤料在160 r/min转速下的脱膜量分别为86.4、88.5、64.2 mg。在第41~51天,由于该阶段进水锰浓度提高,始终在3 mg/L左右,因此每个系统的滤料膜增量均增加,故适当提高进水锰浓度可以提高膜的增长速度。

2.5 微观表征

分别在第12和51天取出一定量的滤料,对其进行扫描电镜(SEM)分析,结果如图9所示。可以看出,不同系统中的滤料,在前期覆膜量均较少,随着系统的运行,滤料表面附着的颗粒状氧化物增多。第12天不同系统中滤料的覆膜量相似,第51天循环水定期更新系统中滤料的覆膜量最多,这与前面的实验结果相一致。

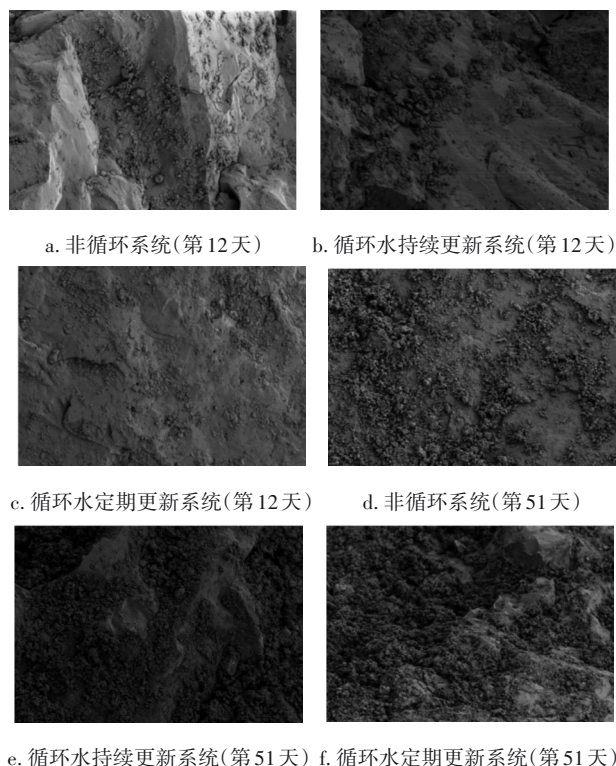


图9 不同系统中滤料的扫描电镜图像

Fig.9 SEM images of filter media in different systems

3 结论

① 在复合锰氧化物形成期,非循环系统有效去除氨氮的速率更快,循环水定期更新系统去除锰的能力最强。随着滤料的成熟,3个系统均能够有效去除氨氮。

② 3个系统中的成熟滤料去除氨氮和锰时,循环水定期更新系统中的成熟滤料对去除氨氮和锰有一个适应期,当进水氨氮为1.5 mg/L、锰为3 mg/L时,系统运行6 d后出水氨氮降至0.5 mg/L以下,运行11 d后出水锰降至0.1 mg/L以下。3个系统中的成熟滤料均能够有效去除1.5 mg/L的氨氮和3 mg/L的锰。

③ 在投加高锰酸钾阶段,循环水定期更新系统的滤料膜增长最快;当将成熟滤料用于去除氨氮和锰时,循环水定期更新系统中滤料膜增长得最快;适当提高进水锰浓度可提高膜的增长速度。

参考文献:

[1] 武俊槟. 接触氧化滤料挂膜工艺条件的优化与运行

效果[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.

WU Junbin. The Study on Optimization of Condition and Treatment Effect for Rapid Start-up of the Chemical Catalytic Oxidation Filters[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese).

[2] 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).

[3] 武俊槟, 黄廷林, 程亚, 等. 催化氧化除铁锰氨氮滤池快速启动的影响因素[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1003-1008.

WU Junbin, HUANG Tinglin, CHENG Ya, *et al.* Exploration of the factors for the rapid start-up of the chemical catalytic oxidation filters for the simultaneous removal of iron, manganese and ammonia [J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 1003-1008 (in Chinese).

[4] 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).

[5] 刘杰. 不同离子对铁锰氧化物催化氧化去除地下水中氨氮的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.

LIU Jie. The Effect of Different Ions on Catalytic Oxidation of Ammonium by Iron-Manganese Co-oxide [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese).

作者简介: 李普壮(1995-), 男, 江苏连云港人, 硕士研究生, 主要研究方向为微污染水源水处理技术。

E-mail: 1123717625@qq.com

收稿日期: 2022-01-21

修回日期: 2022-04-22

(编辑: 刘贵春)