

生物法去除地下水中铁锰的影响因素

薛罡¹, 何圣兵², 王欣泽²

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 分析了生物法除地下水中铁锰的影响因素, 曝气后使地下水中 DO 为 7.0~7.5mg/L 及 pH 为 6.8~7.0 时, 生物滤层中的锰氧化菌能够保持较好活性及除锰能力, 且工艺能够达到铁锰同除的要求. 本研究提出的“成熟滤料移植”生物过滤方法, 适合于对 Mn^{2+} 吸附能力较强的优质锰砂滤层的接种, 而对吸附能力较弱的石英砂滤层, 只能采用菌量较大的实验室选择性培养基培养、驯化锰氧化菌的接种方式; 锰砂和石英砂生物滤层的反冲洗强度分别控制在 6~9L/(s·m²)、7~11L/(s·m²) 的较低范围时, 滤层的微生物相受扰动较小, 反冲后铁锰去除能力能在 5h 内恢复. 同时滤层采用 1.0~1.2mm 的均质滤料, 在反冲洗强度较低的情况下过滤周期依然可延长至 35~38h.

关键词: 地下水; 除铁; 除锰; 影响因素; 生物法

中图分类号: TU991.2; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0095-06

Factors Affecting Biological Removal of Iron and Manganese in Groundwater

XUE Gang¹, HE Sheng-bing², WANG Xin-ze²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Factors affecting biological process for removing iron and manganese in groundwater were analyzed. When DO and pH in groundwater after aeration were 7.0~7.5mg/L and 6.8~7.0 respectively, not only can the activation of Mn^{2+} oxidizing bacteria be maintained, but also the demand of iron and manganese removal can be satisfied. A novel inoculating approach of grafting mature filter material into filter bed, which is easier to handle than selective culture media, was employed in this research. However, this approach was only suitable to the filter material of high-quality manganese sand with strong Mn^{2+} adsorption capacity. For the filter material of quartz sand with weak adsorption capacity, only culturing and domesticating Mn^{2+} oxidizing bacteria by selective culture media can be adopted as inoculation in filter bed. The optimal backwashing rate of biological filter bed filled with manganese sand and quartz sand should be kept at a relatively low level of 6~9L/(m²·s) and 7~11L/(m²·s), respectively. Then the stability of microbial phase in filter bed was not disturbed, and iron and manganese removal efficiency recovered in less than 5h. Moreover, by using filter material with uniform particle size of 1.0~1.2mm in filter bed, the filtration cycle reached as long as 35~38h.

Key words: groundwater; iron removal; manganese removal; factor; biological process

富含铁锰是深层地下水水质的主要特点, 如何将铁锰顺利去除, 是地下水处理工艺所要解决的主要问题. 地下水除铁除锰理论及技术的发展在我国大体经历了自然氧化法、曝气接触氧化法、生物除锰 3 个阶段. 针对自然氧化法、曝气接触氧化法难以彻底解决难除锰的状况, 张杰等于 20 世纪 90 年代在我国率先开展了地下水生物法除锰新技术的理论及应用研究, 分别在沈阳李官卜、鞍山大赵台、抚顺开发区水厂等地进行了现场研究, 并通过大量的微生物学试验, 证明了滤池中锰氧化菌的高效生物除锰作用^[1,2], 国外一些学者也相继从不同角度对生物法进行了研究, 在增强除锰效果及降低工程费用等方面取得了一些有价值的成果^[3~5].

生物法除锰涉及到曝气、过滤、滤料种类等多个环节, 这些因素的变化对工艺中锰氧化菌的生物除锰作用有何种具体影响, 是一个值得探讨的问题.

1 材料与方法

1.1 试验工艺及装置

试验工艺为曝气、生物过滤, 地下水经架板喷淋式曝气塔曝气充氧后进入生物滤柱, 各试验滤柱数据见表 1.

1.2 原水

试验在黑龙江省一地下水厂进行, 试验原水为深井水, 是第四纪潜层地下水, 总铁含量 6~8 mg/L, 总锰含量为 1.5~2.20mg/L, 原水铁锰含量较高, 是一种典型的、较难处理的铁锰共存地下水.

收稿日期: 2004-10-25; 修订日期: 2004-12-16

基金项目: 霍英东基金优选资助课题(94004); 上海市自然科学基金项目(04ZR14010); 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室开放基金项目

作者简介: 薛罡(1971~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为给水处理、水的膜分离技术, E-mail: xuegang@dhu.edu.cn

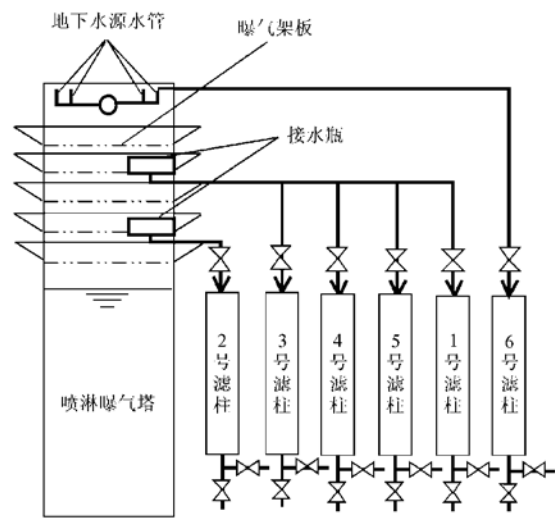


图 1 试验工艺系统流程
Fig. 1 Schematic diagram of experimental

表 1 试验滤柱数据
Table 1 Specification of experimental filters

滤柱 编号	直径 /mm	滤料种类	滤层厚度 /mm	滤料粒径 /mm	运行 方式
1	150	纤维球	1 000	15	生物
2	150	马山锰砂均质滤料	1 200	1.0~ 1.2	生物
3	150	马山锰砂均质滤料	1 200	1.0~ 1.2	生物
4	150	晋江石英砂均质滤料	1 200	1.0~ 1.2	生物
5	150	晋江石英砂均质滤料	1 200	1.0~ 1.2	非生物
6	150	马山锰砂均质滤料	1 200	1.0~ 1.2	生物

表 2 各滤柱进水 DO、pH 和 CO₂ 的变化
Table 2 DO, pH and CO₂ in each filter's influent

滤柱编号	进水 pH		进水 DO/mg·L ⁻¹		进水 CO ₂ /mg·L ⁻¹	
	范围	平均值	浓度范围	平均值	浓度范围	平均值
6 号	6.64~ 6.69	6.67	1.26~ 1.64	1.47	46.94~ 57.02	52.73
1 号 3 号 4 号 5 号	6.85~ 6.98	6.93	7.02~ 7.50	7.24	39.40~ 45.94	41.76
2 号	7.12~ 7.24	7.20	10.75~ 10.85	10.82	26.33~ 40.66	32.32

1.5 滤料种类对比试验方法

1 号纤维球滤柱、3 号锰砂滤柱、4 号石英砂滤柱除滤料种类、性质不同之外,其它运行工况均相同,故以这 3 个滤柱作为滤料种类对比试验。锰砂和石英砂滤料的不同之处在于其对 Mn²⁺ 的吸附力;纤维球滤料是用纤维丝手工缠绕而成,纤维丝呈蓬松态,直径 20μm,滤料比表面积 20 000m²/m³,其孔隙率、比表面积远大于石英砂、锰砂等粒状常规滤料,是一种近年来在地表水除浊中开始使用的新型滤料,而且其结构有利于微生物的附着。

1.3 曝气后水中 DO、pH 梯度的实现方法

试验滤柱进水中 DO、pH 的改变是通过在架板式曝气塔不同位置引水的方法来实现的。如图 1 所示,6 号滤柱进水直接引自曝气塔顶层穿孔管,1 号、3 号、4 号、5 号滤柱进水引自 1 层接水盘,2 号滤柱进水引自 4 层接水盘,滤柱进水的 DO、pH、CO₂ 的变化见表 2。在本研究中,2 号、3 号、6 号滤柱除了曝气条件不同,运行滤速(6~ 7m/h)、滤料种类(马山锰砂)、接种方式(移植成熟滤料)等运行工况均相同,故以这 3 个滤柱作为研究曝气对生物除锰影响的对比滤柱。

1.4 生物滤层接种方法

常规的方法是采用选择性培养基从地下水中筛选出纯化的锰氧化菌,然后用实际地下水或直接在滤层中驯化,这种方法菌量大,但操作复杂,菌种培养费用较大。为此本研究拟探索一种易于实际操作、费用较低的“成熟滤料移植法”,即将运行多年且除锰效果较好的成熟锰砂滤料直接接入新建滤柱中,依靠成熟锰砂滤料上附着的、经多年自然选择而形成的锰氧化菌优势菌种来完成滤层中锰氧化菌的培养,但这种方法菌量相对较小(数量级 10⁴~ 10⁵)。本研究中 2~ 4 号滤柱、6 号滤柱运行初期即采用这种接种方法;5 号滤柱为不采用任何接种方法的非生物滤柱,1 号滤柱由于装填软性纤维球滤料,不能承托移植的成熟滤料,故只能采用实验室培养、驯化工程菌的接种方法。

2 结果与讨论

2.1 DO、pH 对铁锰去除效果稳定性的影响

以往的研究通常认为铁锰细菌易在微氧环境中生长,这主要是从微氧环境中铁锰细菌的氧化基质 Fe²⁺、Mn²⁺ 含量较高方面考虑的,而不是从铁锰细菌对 DO 的耐受程度的生理生化性质考虑。在除锰滤层中,有时在 DO 较高的情况下,由于地下水与滤层的接触时间较短,滤层中还是存在一定量的 Fe²⁺、Mn²⁺,此时锰氧化菌能否正常生长,关键在于

其生理生化性质能否适应滤层环境中 DO 的变化; 另外, pH 也是影响细菌活性的重要因素. 滤层中 DO、pH 的变化主要通过曝气状态的变化来实现. 试验中 2 号 3 号 6 号锰砂滤柱进水曝气状态不同, 使

曝气后进入生物滤柱水的 DO、pH 形成了明显的梯度, 在不同曝气状态下, 相同的滤速下 (5~ 6m/h) 成熟的生物滤层连续运行 70d 的除铁锰效果统计数据见图 2~ 图 4.

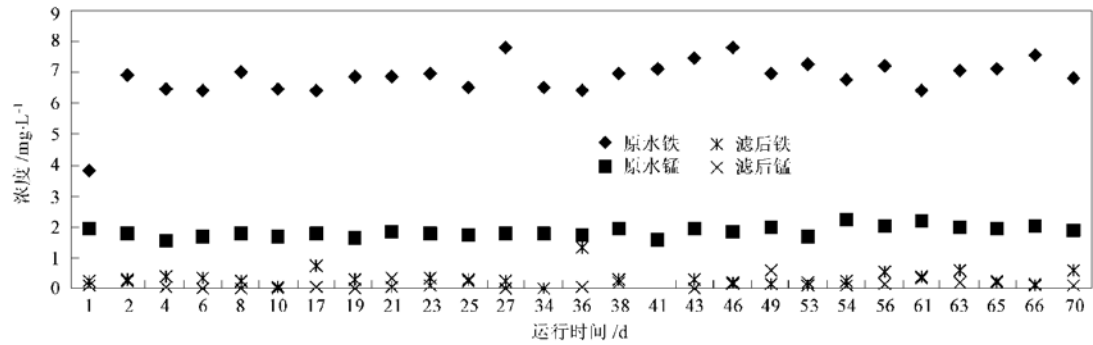


图 2 2 号锰砂生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 2 Iron and manganese removal by NO. 2 biological filter in a long-term operation

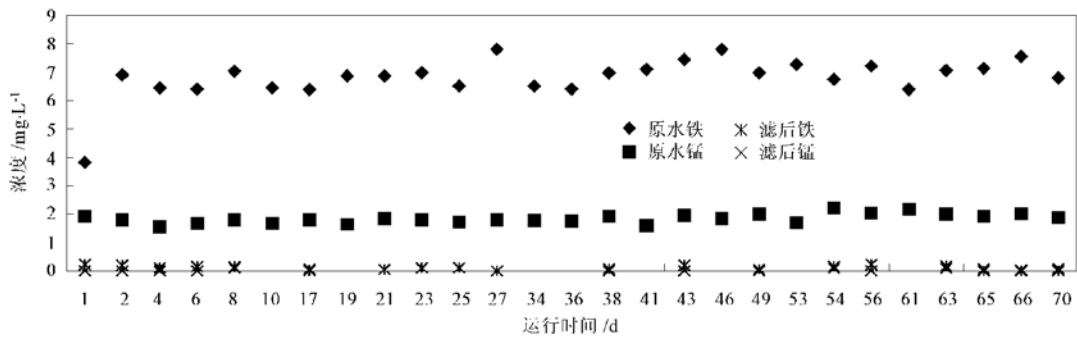


图 3 3 号锰砂生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 3 Iron and manganese removal by NO. 3 biological filter in a long-term operation

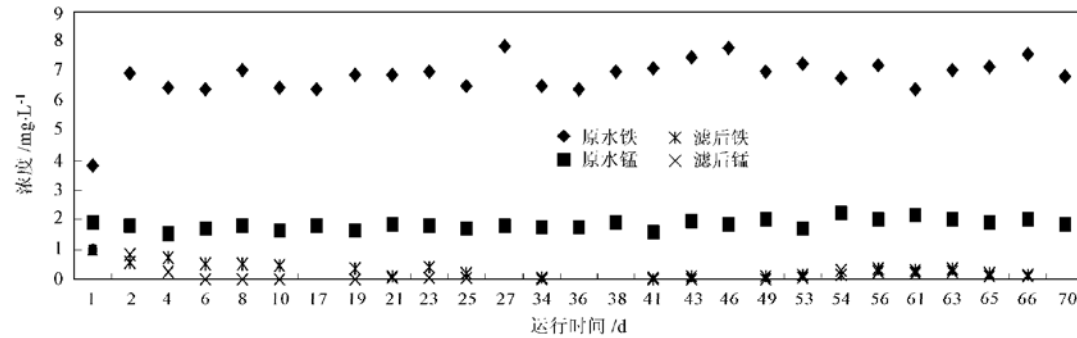


图 4 6 号锰砂生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 4 Iron and manganese removal by NO. 6 biological filter in a long-term operation

图 2~ 4 表明, 2 号滤柱进水 DO 为 10.75~ 10.85mg/L, pH 为 7.12~ 7.24, 经 70d 的连续运行, 出水总铁分别在运行的第 4、6、17、23、36、43、49、61d 超过了 0.3mg/L 的水质标准, 出水总锰分

别在运行的第 2、21、25、38、46、49、53、56、61、63、65d 超过了 0.1mg/L 的水质标准; 进水 DO 为 1.26~ 1.64 mg/L, pH 为 6.64~ 6.69 较低水平的 6 号滤柱出水总铁在运行的第 1、2、4、6、8、10、19、23、

56、61、63d 超过了 0.3mg/L 的水质标准,出水总锰在运行的第 1、2、4、54、56、61、63、65、66d 超过了 0.1mg/L 的水质标准;进水 DO 为 7.02~7.50 mg/L, pH 为 6.85~6.98 适中水平的 3 号滤柱在整个运行日期内出水总铁和总锰含量均低于 0.3 mg/L 和 0.1mg/L 的水质标准。

试验表明,曝气后水中 DO、pH 分别在 1.26~1.64 mg/L、6.64~6.69 的较低水平和 10.75~10.85mg/L、7.12~7.24 的较高水平,对生物过滤出水铁锰去除效果的稳定性影响较大,经常出现超标现象,而曝气后水中 DO、pH 在 7.02~7.50 mg/L、6.85~6.98 的适中水平,生物过滤出水铁锰去除效果最为稳定。产生这种现象的主要原因是 Fe^{2+} 的氧化速率受 DO、pH 影响显著所致,经高强度曝气后滤柱进水 DO、pH 较高, Fe^{2+} 氧化速率较快且迅速氧化,大量的 Fe^{3+} 未及形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝体被滤层截留而大量穿透滤层;当滤柱直接通入未曝气原水时,DO、pH 较低,大量 Fe^{2+} 未及氧化就穿透滤层;所以 DO、pH 较高或较低时除铁效果均不稳定。从化学氧化的角度分析, Mn^{2+} 的氧化尽管受水中 DO、pH 变化影响较小,但以往的定性研究表明^[6,7],DO 的变化对锰氧化菌的活性有一定的影响,而本研究则通过定量分析证明了较高或较低的

DO 都可能对锰氧化菌的活性产生一定负面影响,所以造成了生物过滤出水锰经常超标的现象。生物法对 DO、pH 的最优曝气量化要求可总结为:在 DO 浓度满足 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化需氧量的前提下,生物过滤进水 DO 为 7.0~7.5mg/L, pH 为 6.8~7.0,即能使生物滤层中的锰氧化菌保持较好活性及除锰能力,并满足铁锰同时去除的要求。实际应用应根据上述要求通过试验确定所需的曝气型式,一般而言,跌水、射流等工程投资较低的简单曝气即能满足该要求。

2.2 生物过滤接种方式对滤料种类的适用性

3 号锰砂滤柱、4 号石英砂滤柱、5 号石英砂滤柱、1 号纤维球滤柱进水 DO、pH 均为 7.02~7.50mg/L、6.85~6.98 的适中水平,且运行滤速相同,但 3 号、4 号在运行初期即采用“成熟滤料移植法”接种锰氧化菌,1 号滤柱由于装填软性纤维球滤料,无法承托移植的粒状成熟滤料,5 号滤柱为不接种的非生物滤柱。在本研究中以这 3 个滤柱作对比,研究生物过滤接种方法的效能,并探索适合于工程应用的、易于操作的生物过滤实现方法。3 号锰砂滤柱的连续运行处理效果见图 3,4 号、5 号石英砂滤柱及 1 号纤维球滤柱的连续运行处理效果见图 5~图 7。

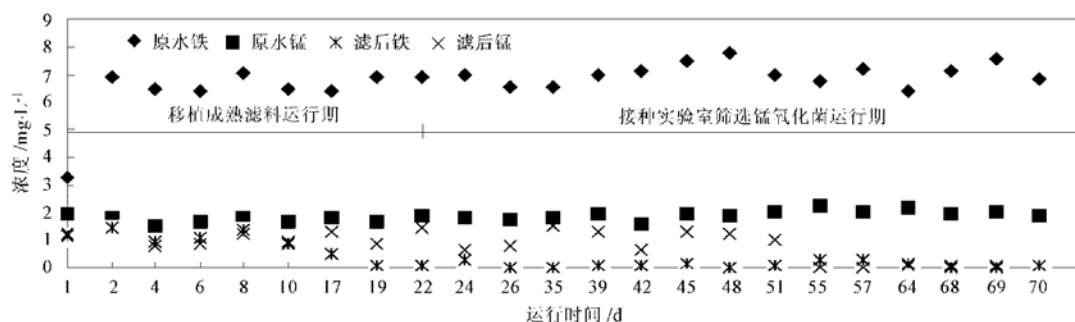


图 5 4 号石英砂生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 5 Iron and manganese removal by NO. 4 biological filter in a long-term operation

如前所述,3 号锰砂滤柱在运行初期采用成熟滤料移植法接种,且进水 DO、pH 适中时,在短期内即获得良好除锰效果;4 号石英砂滤柱在运行初期滤层中既移植入成熟滤料,在运行的前 22d 期间除锰率无明显改善,始终保持在 23%~46% 的较低水平,在 22d 以后继续接入实验室培养、驯化的锰氧化菌菌液,通过这一提高菌量的方式,继续运行至 55d 后,出水铁锰终于稳定在 0.3mg/L 和 0.1mg/L 以下;1 号纤维球生物滤柱装填纤维球滤料,虽然其孔

隙率、比表面积大于石英砂、锰砂等粒状常规滤料,接种锰氧化菌纯菌种后,除锰率明显提高,但长期运行除锰效果远不及石英砂、锰砂滤料;在试验中发现,铁锰氧化物聚集在纤维球内,冲洗难将其去掉,因而降低了孔隙率、比表面积,过滤过程中水与滤料得不到充分接触,难以保证除锰效果。5 号石英砂非生物滤柱运行至 12d 以后形成了稳定的除铁效果,但始终不能形成除锰能力,这从另一侧面说明铁的去除了依然是化学氧化作用。

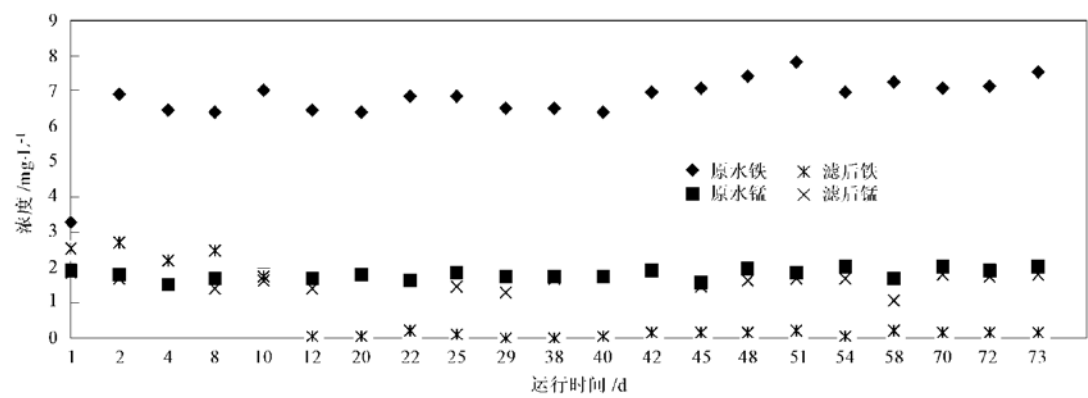


图 6 5 号石英砂非生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 6 Iron and manganese removal by NO. 5 non-biological filter in a long-term operation

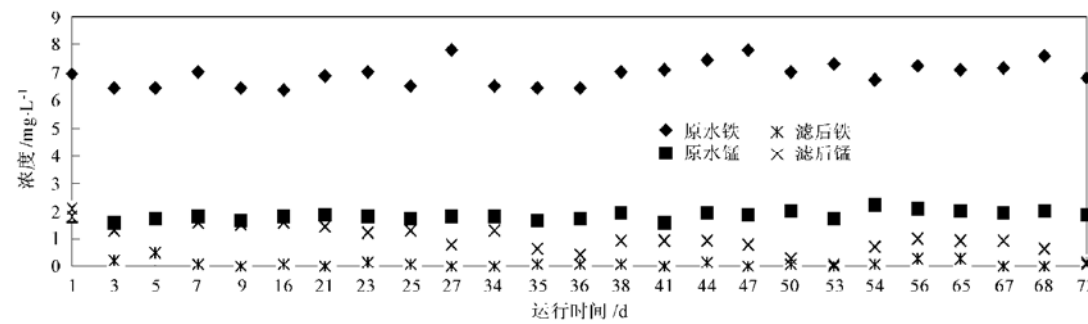


图 7 1 号纤维球生物滤柱连续运行处理效果

Fig. 7 Iron and manganese removal by NO. 1 biological filter in a long-term operation

由上述分析可知,本研究提出的“成熟滤料移植法”比较适合于优质锰砂滤料,据分析主要是锰砂对 Mn^{2+} 的吸附力强,锰砂滤料上及周围 Mn^{2+} 浓度高,锰砂生物滤层中锰氧化菌附着生长的同时,对 Mn^{2+} 具有接触氧化催化作用的 MnO_2 活性滤膜也能很快形成,而且锰砂本身成分中也有 MnO_2 ,从而形成了集物理、化学、生物作用于一体的滤层,弥补了“成熟滤料移植法”菌量较小的缺点;而石英砂滤料则不具备较强的对 Mn^{2+} 的吸附能力,成分中也不含具有催化氧化作用的 MnO_2 ,所以对于石英砂滤料只能采用菌量较大的实验室培养、驯化的纯菌种接种而形成生物过滤。试验表明,纤维球滤料虽然不适用于除锰,但具有除铁滤速高、运行周期长、反

冲洗水耗小、耐磨损等优点,适合于仅含铁地下水的除铁过程。

2.3 反冲洗对生物过滤铁锰去除效果及生物相稳定性的影响

滤层是铁细菌附着、生长的环境,在地下水水温、水质等因素变化不大的条件下,对生物滤层最大的扰动来自过滤周期末的反冲洗。生物滤层在反冲洗时,不仅要达到清除滤层截留的铁锰氧化物的目的,而且还要保证滤层微生物相不受到较大的机械损伤与破坏,为此选择合适的反冲洗参数对生物滤层的正常运行至关重要。在试验末期对运行状态良好的 3 号锰砂、4 号石英砂生物滤柱进行了反冲洗破坏试验,结果见表 3、表 4。

表 3 3 号锰砂生物滤柱反冲洗破坏试验

Table 3 Destructive experiment by backwashing NO. 3 biological filter filled with manganese sand

反冲洗强度 $/L \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$	反冲洗时间 $/min$	取样时间(反冲后) $/h$	取样滤速 $/m \cdot h^{-1}$	生物过滤出水/ $mg \cdot L^{-1}$	
				总铁	总锰
7.20	6	5	6.01	0.032	0.026
8.31	6	5	5.67	0.087	0.068
9.46	6	5	5.84	0.102	0.066
11.67	6	5	5.32	0.097	0.072
13.30	6	5	5.10	0.361	0.419

锰砂滤柱和石英砂滤柱的反冲洗强度分别提高至 $13.3\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $9.31\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 时,反冲并恢复 5h 后,在较低的运行滤速下出水铁锰仍然超标,表

明生物滤层在较高的反冲洗强度下受到一定程度的破坏.经试验证明,石英砂生物过滤反冲洗强度宜控制在 $6\sim 9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的较低范围,锰砂生物过滤

表 4 4 号石英砂生物滤柱反冲洗破坏试验

Table 4 Destructive experiment by backwashing NO. 4 biological filter filled with quartz sand

反冲洗强度 $/\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$	反冲洗时间 $/\text{min}$	取样时间(反冲后) $/\text{h}$	取样滤速 $/\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	生物过滤出水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
				总铁	总锰
6.37	6	5	5.03	0.067	0.014
7.10	6	5	5.32	0.071	0.024
8.24	6	5	5.64	0.120	0.056
9.31	6	5	5.00	0.420	0.112
10.90	6	5	4.78	0.697	0.128

反冲洗强度宜控制在 $7\sim 11\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的较低范围,不会对滤层中的生物相产生较大干扰.常规接触氧化石英砂和锰砂滤层反冲洗强度范围一般为 $13\sim 15\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $18\sim 20\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,可见生物法反冲洗强度较接触氧化法降低了 $40\%\sim 50\%$,在反冲时间相当条件下,生物滤层反冲洗水耗降低 $40\%\sim 50\%$ 左右,运行费用较低.在试验中尽管降低了反冲洗强度,经过 70d 的运行后并未发现滤层板结、滤料锈结成球而强度降低的现象,据分析在生物滤层中滤料和滤料之间的截留物中也存在大量的锰氧化菌,许多 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化为 Fe_2O_3 、 MnO_2 的过程不仅在滤料上而且也在滤料之间的截留物中发生,所以通过冲洗很容易将滤层中的 Fe_2O_3 、 MnO_2 除掉,不易发生上述现象.此外,考虑到反冲洗强度降低可能导致过滤周期减小,为此在本研究中锰砂和石英砂滤料采用了 $1.0\sim 1.2\text{ mm}$ 的均质滤料,能够避免常规非均质滤料的反冲洗水力分级现象,从而充分发挥滤层深度截污性能,以水质超标或最大工作水头作为过滤周期末的标志,锰砂和石英砂滤柱生物过滤周期为 $35\sim 38\text{ h}$,与常规接触氧化非均质滤料滤池的运行周期(24 h 左右)相比,在反冲洗强度降低 $40\%\sim 50\%$ 条件下,过滤周期反而延长了 40% 左右.所以,均质滤料用于生物法除铁除锰,非常适合于生物滤层的低反冲洗强度和高截污量要求.

3 结论

(1) 量化分析了生物法中铁锰去除的最优曝气条件:曝气后使地下水中 DO 为 $7.0\sim 7.5\text{ mg/L}$ 及

pH 为 $6.8\sim 7.0$ 时,生物滤层中的锰氧化菌能够保持较好活性及除锰能力,且工艺能够达到铁锰同除的要求.

(2) 提出了操作简单的“成熟滤料移植”方法,适合于对 Mn^{2+} 吸附能力较强的优质锰砂滤层的接种;而对吸附能力较弱的石英砂滤层只能采用菌量较大实验室选择性培养基培养、驯化锰氧化菌的接种方式,方能形成良好稳定的除锰能力.

(3) 最优反冲洗强度要求:锰砂和石英砂生物滤层分别控制在 $6\sim 9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 、 $7\sim 11\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的较低范围时,滤层的微生物相受扰动较小,反冲后铁锰去除能力恢复也较快,同时滤层采用 $1.0\sim 1.2\text{ mm}$ 的均质滤料,在反冲洗强度较低的情况下过滤周期可长达 $35\sim 38\text{ h}$.

参考文献:

[1] 张杰,杨宏,徐爱军,等.生物固锰除锰技术的确立[J].给水排水,1996,22(11):5~10.

[2] 张杰,戴镇生.地下水除铁除锰现代观[J].给水排水,1996,22(10):13~16.

[3] Dimitrakos G. Removal of iron from potable water using a trickling filter[J]. Wat. Res., 1997,31(5):991~996.

[4] Gouzinis A. Removal of Mn and simultaneous removal of NH_3 , Fe and Mn from potable water using a trickling filter[J]. Wat. Res., 1998,32(8):2442~2450.

[5] Mouchet P. From conventional to biological removal of iron and manganese in france[J]. J. AWWA, 1992,84(4):158~166.

[6] 毛大庆,马放,李伟光.生物法除铁除锰的试验研究(1)[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):190~193.

[7] 毛大庆,马放,李伟光.生物法除铁除锰的试验研究(2)[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):194~198.