

# 改性锰砂滤料处理含氨氮的高铁锰水 最佳运行参数研究

叶梦星<sup>1</sup>, 潘俊<sup>1</sup>, 陈鹏<sup>2</sup>

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 宁波市工业建筑设计研究院有限公司, 浙江 宁波 315100)

**摘要:** 针对辽河铁岭新区段地下水中铁锰氨氮同时偏高的现象, 由于传统的锰砂滤料并未起到较好的去除效果, 故对其过滤工艺进行整改, 使用了一种改性锰砂滤料。比较了2种传统滤料与改性锰砂滤料的处理效果, 并且确定了改性滤料运行的最佳参数。结果表明: 该滤料具有稳定的处理效果, 在除铁除锰等方面性能优于普通的锰砂滤料以及石英砂等等。KMnO<sub>4</sub>最优的浸渍浓度为5%, 5% KMnO<sub>4</sub>改性锰砂滤料过滤处理含氨氮的高铁锰井水的最佳工艺参数为: 流量为35 ml/min, pH值为7.2, 反冲洗周期与时长分别为18 h与5 min。在熟料运行条件下最佳DO值为10 mg/L。研究了此改性滤料不同滤层深度中溶解氧与铁锰氨氮去除效果的关系: 发现铁最先在滤层上部最先去除, 锰较氨氮优先使用溶解氧。

**关键词:** 改性滤料; 高氨氮; 高铁锰; 最佳运行参数

中图分类号: X752

文献标识码: B

文章编号: 1007-7839(2018)09-0011-05

## Study on optimum operation parameters of modified manganese sand filter for treatment of high iron and manganese water containing ammonia nitrogen

YE Mengxing<sup>1</sup>, PAN Jun<sup>1</sup>, CHEN Peng<sup>2</sup>

(1. School of municipal and environmental engineering, Shenyang Construction University, Shenyang 110168, Liaoning; 2. Ningbo Industrial Architectural Design & Research Institute Co., Ltd, Ningbo 315100, Zhejiang)

**Abstract:** Aiming at the phenomenon that the high level of iron, manganese, ammonia and nitrogen in the groundwater of Tieling New District of Liaohe River at the same time, the traditional manganese sand filter media didn't have a better removal effect, so the filtration process was rectify and a modified manganese sand filter media was used. The treatment effects of two kinds of traditional filter media and modified manganese sand filter media were compared, and the optimal parameters of modified filter material operation were determined. The results showed that the filter material had a stable treatment effect, and had better performance than common manganese sand filter and quartz sand in iron and manganese removal. The optimal impregnation concentration of KMnO<sub>4</sub> was 5%, and the best process parameters was that the flow rate was 35mL/min, the pH value was 7.2, the backwash period and the time length were 18h and 5min respectively. The optimum DO value was 10mg/L under the operating condition of the clinker. The relationship between the removal of dissolved oxygen and the removal of iron and manganese and ammonia nitrogen in the different filter layer depth was studied. It was found that iron was first removed in the upper layer of filter layer, and the manganese was preferred to use dissolved oxygen than ammonia nitrogen.

**Key words:** modified filter media; high strength ammonia; high iron and manganese; optimum operation parameters

收稿日期: 2018-03-14

作者简介: 叶梦星(1994—), 男, 在读研究生, 主要从事水处理方向研究。

## 1 概述

地下水是我国工农业生产和居民生活的重要水源,通常情况下,地下水经过地层的过滤、吸附作用后,水质良好,且不易受到人类活动影响。近年来,随着工农业的快速发展,地下水受污染情况较为严重,地下水的治理越来越受到广泛的关注。地下水在天然条件下一般呈缺氧状态且为弱酸性,当地下水流经矿物质、岩石等物质时,在物理、化学作用下,经常会含有铁、锰等元素;随着现在工农业污废水的排放,水中的氨氮也开始出现偏高。本实验制备了新的改性锰砂滤料,通过比较传统滤料保证其处理效果优越性。并确定该滤料的最佳运行参数为以后的实践工程应用提供理论指导。

## 2 材料和方法

### 2.1 试验材料

滤料:取自铁岭新区净水厂的石英砂滤料以及锰砂滤料。改性锰砂滤料和成熟的改性锰砂滤料。

水箱:在低位设置一个容积为 50 L 的水箱。

阀门附件:蠕动泵、流量计、胶皮管等等,见图 1。

### 2.2 试验方法

滤料的制备方法:筛选粒径为 0.9 ~ 1.1 mm 的锰砂滤料洗净并且烘干然后分别用 1%、3%、5% 的  $\text{KMnO}_4$  溶液浸泡 12 h 之后,取出并风干。

各离子浓度测定方法:根据《水与废水监测分析方法(第四版)》来监测污染物浓度,铁的分析方法为邻菲罗啉分光光度法,锰为甲醛肟光度法,氨氮为纳氏试剂光度法,浊度则使用浊度仪, pH 值采用 pH 计,溶解氧采用便携式溶解氧仪器法。

试验操作方法:试验利用有机玻璃柱模拟接触氧化滤池,有机玻璃柱高度为 1100 mm,内径为 28 mm。由上到下依次填充经高温灭活后的 50 mm 轻质陶粒,700 mm 改性锰砂滤料,50 mm 承托层。固定进水铁浓度为 6.0 mg/L,锰浓度为 0.6 mg/L,氨氮浓度为 0.9 mg/L,原水至上而下通过有机玻璃滤柱。在保证其他参数相同的情况下,分别通过控制进水流量,调节 pH 值,调节曝气量等来确定滤池运行的最佳条件。

## 3 试验结果与分析

表 1 原水水质及生活饮用水卫生标准

项目	pH 值	总铁 / (mg/L)	DO / (mg/L)	浊度 / (NTU)	锰 / (mg/L)	氨氮 / (mg/L)
原水水质	7.50	6.00	2.35	15	0.6	0.9
饮用水卫生标准	6.5~8.5	0.3		1	0.1	0.5

滤池:试验装置滤柱为直径 28 mm 的有机玻璃管。滤柱高 1100 mm,由上到下依次充填 50 mm 轻质陶粒,700 mm 滤料,50 mm 承托层。

实验用水:根据示范工程实际水质情况,采用硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸铵与自来水混合配置,进水铁浓度为 6.0 mg/L,锰浓度为 0.6 mg/L,氨氮浓度为 0.9 mg/L,见表 1。

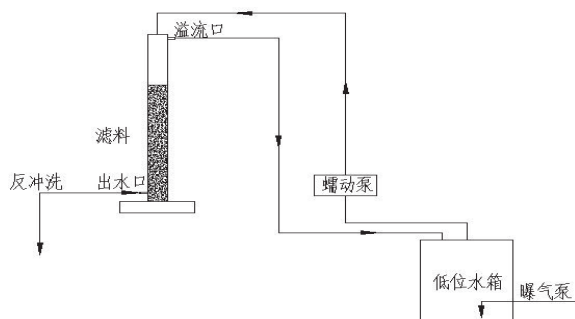


图 1 实验装置图

### 3.1 滤料种类对铁锰去除效果的影响

滤柱的滤速为 5 m/h,连续运行 4 h,测定不同滤料条件下的出水水质情况。

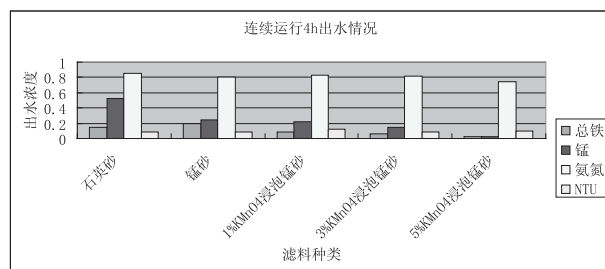


图 2 滤料对铁、锰、氨氮、浊度去除的影响

从图 2 中可以看出,在浊度与铁方面各种滤料都有较好的去除效果,但对锰与氨氮的去除率不高。石英砂对锰的去除率只有 13.3% (0.52 mg/L),普通锰砂对锰的去除率也只有 58.3% (0.25 mg/L),

至于氨氮可能由于滤料初期并未形成较多的微生物所以任何滤料的去除效果均不明显。但是改性后的锰砂处理效果颇好, 尤其是经过 5%KMnO<sub>4</sub> 浸泡改性后的锰砂出水效果最佳, 出水的水质指标分别为总铁 0.02 mg/L, 锰 0.12 mg/L, 氨氮 0.75 mg/L 和 0.1 NTU, 除氨氮外均能满足《生活饮用水卫生标准》。

### 3.2 改性锰砂滤料 24 h 处理最佳运行参数以及处理效果

#### 3.2.1 最佳流量的确定

在充分曝气 DO ≥ 10 mg/L, pH=7.2 的运行条件下, 考察了进水流量分别为 15、20、25、30、35、40、45 时, 出水铁、锰、氨氮、浊度含量。实验结果如图。

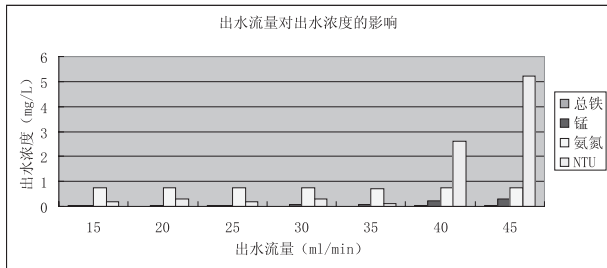


图 3 出水流量对出水浓度的影响

从图 3 中可以看出滤料对铁离子的氧化和截留作用非常好, 随着出水流量的升高, 铁离子的去除几乎不受影响。当出水流量较小时, 锰离子在滤池内的去除还是比较彻底的。随着出水流量的增大, 出水中锰离子的浓度在逐渐升高。当出水流量增大到 35 mL/min 时, 出水锰离子浓度为 0.08 mg/L, 已经达到生活饮用水标准。流量继续增大时, 出水锰离子浓度为 0.21 mg/L, 已超标。出水的氨氮浓度变化较小可能是由于初期并无形成去除氨氮的生物膜。从图中也可以看出当出水流量大于 35 ml/min 时浊度在不断升高。综合考虑设最佳流量为 35 ml/min。

#### 3.2.2 最佳 pH 的确定

本实验在其他运行参数保持相同的情况下, 分别考察不同进水 pH 值时, 出水铁、锰、氨氮含量。

从图 4 中发现当进水 pH 值介于 6.5 ~ 7.5 时表现出良好的去除效果, 此时出水中总铁的平均浓度维持在 0.02mg/L 左右。当 pH 值在 6.0 ~ 6.5 时出水的总铁浓度有个骤降的过程, 由此可以断定在弱酸性的条件下滤料对亚铁的接触氧化速度

已经开始大幅度降低。当 pH 值降到 6 以下时, 滤料对铁的去除效果只剩 16% 左右, 此时铁的出水浓度已经达到 5 ~ 6mg/L。

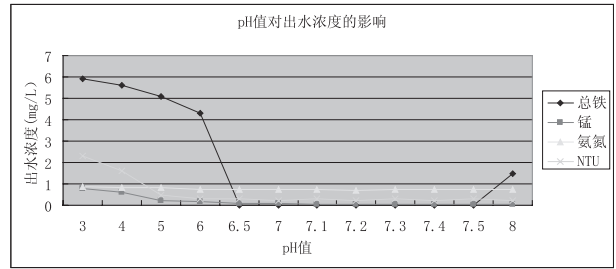


图 4 pH 值对出水浓度的影响

当进水 pH 值大于 5 时锰的去除已经接近饮用水要求, 当 pH 小于 5 时滤柱的除锰能力有所下降。由于锰的氧化还原电位高于铁所以中性条件下二价锰离子的化学氧化反应速率非常缓慢, 在 pH 值大于 9 时才会明显加快, 但地下水的 pH 值为 7.5 因此锰的去除需要有催化作用加快其氧化速率, 从试验中也可以看出滤层具备在弱酸性至弱碱性的大范围 pH 值区间的除锰能力。从图中可以看出当 pH 值小于 5 时锰仍然存在一定的去除率, 所以此时锰的去除可能主要依靠的是微生物。但是由于时间较短基本不存在微生物, 所以当 pH 值低于 5 时锰的去除率十分的低。同理接触氧化法对氨氮的去除不起作用。浊度也是当 pH 值介于 6.5 ~ 7.5 时去除效果较好, 因此考虑出水水质及工程经济成本, 将最佳 pH 值定位 7.2。

#### 3.2.3 最佳反冲洗周期的确定

保证进水流量为 35 ml/min, pH 值为 7.2 的条件下对改性滤料进行 24 h 连续处理。

由图 5 可知在过滤的前 24 h 内, 出水中铁离子的浓度在 18 h 前一直保持去除率为 99.6% 左右, 18 h 后铁的浓度一直在升高, 24 h 时达到 0.33 mg/L。在 18 h 前一直保持锰的去除率为 95% 左右, 18 h 后锰的浓度一直在升高, 24 h 时达到 0.26 mg/L。而氨氮在经过长时间的滤料过滤呈现稍微的下降趋

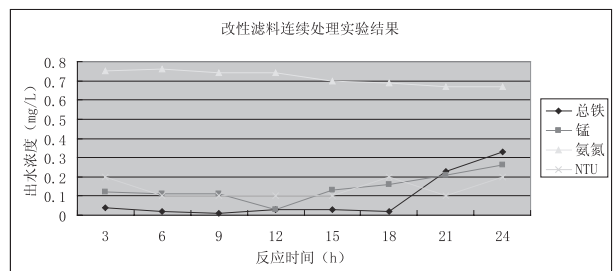


图 5 改性滤料连续 24 h 处理试验结果

势,浊度则一直保持较好的去除率。综合考虑设最佳过滤周期为 18 h。

### 3.2.4 最佳反冲洗时间的确定

过滤 18 h 后,对滤池进行反冲洗,反冲洗出水中的铁、锰浓度如图。

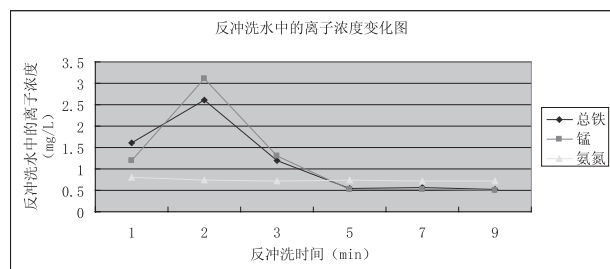


图 6 反冲洗水中离子浓度变化

由图 6 可知,反冲洗水中的锰、铁浓度在开始的 1 ~ 3 min 内较高,2 min 时最高,锰浓度为 3.10 mg/L,铁浓度为 2.60 mg/L。在第 5 分钟后,反冲洗水中锰、铁浓度几乎不再变化。然而反冲洗水中的氨氮几乎没有变化,这表明 24 h 所截留的氨氮并不多,综合考虑定最佳反冲洗时间为 5 min。

### 3.2.5 反洗对锰砂滤料处理效果的影响

反洗方式采用水洗,反洗时间为 5 min,膨胀率为 30%。反洗过后重新过滤效果如图。

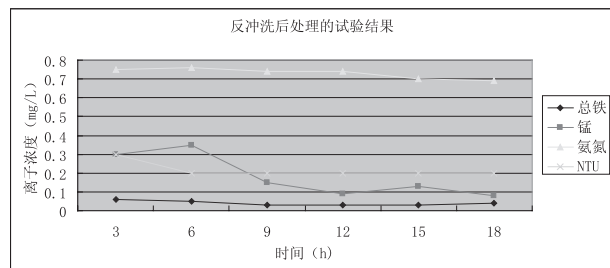


图 7 反冲洗后处理的试验结果

从图 7 中可知,过滤初期,处理效果不太好差,随着时间的推移逐渐改善。18 h 的时候,铁、锰和浊度的去除率分别达到 99.3%, 86.6% 和 98.6%。因此,可确定 5% 高锰酸钾浸泡改性后的锰砂在处理含氨氮的高铁锰井水是一种可以考虑的滤料,具有启动时间快、处理效果好的特点。由于氨氮的去除考虑到微生物的作用故以下研究均采用成熟改性滤料进行试验。

## 3.3 铁锰氨氮共存时存在的溶解氧相互竞争关系探究

### 3.3.1 最佳 DO 值的确定

在其他运行参数保持相同的情况下,分别考

察不同进水 DO 值时,出水铁、锰、氨氮含量。

从图 8 中可以看出当溶解氧不足时铁的去除率能够达到 92%,而锰和氨氮的去除率仅为 8.3% 和 5.5%,这是因为亚铁离子的氧化还原电位低所以亚铁先发生氧化还原反应。从图中也可以大致看出锰较氨氮更容易利用溶解氧。当 DO 值为 10 mg/L 时各离子几乎能达到较好的去除率。由于天然地下水中的 DO 值较低所以需要曝气处理,将最佳 DO 值定为 10 mg/L。

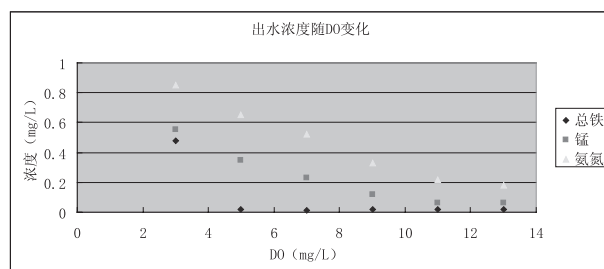


图 8 出水浓度随 DO 变化

### 3.3.2 不同深度各离子的去除与 DO 浓度的关系

取 DO 为 10 mg/L,观察铁、锰、氨氮与 DO 随滤层的变化。

从图 9 与图 10 中可以看出到滤层 30 cm 处时,铁已被除至微量,而且大部分都是在 10 cm 以内去除的。刚开始的时候滤柱对锰的去除效果并不明显,但是随着铁的去除使得除锰效果逐步改善,主要在 10 ~ 50 cm 滤层。氨氮的去除大致在 10 ~ 40 cm,虽然与锰近乎同步进行但是很

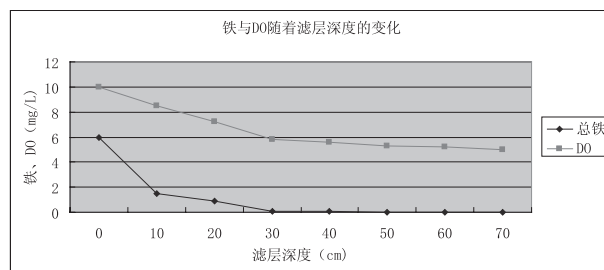


图 9 铁与 DO 随着滤层深度的变化

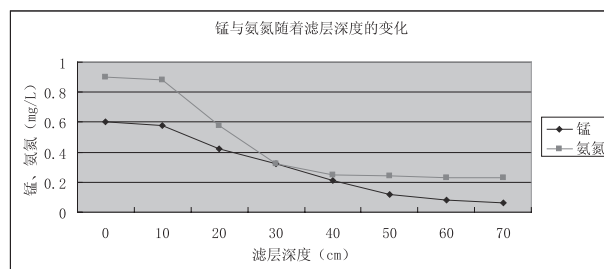


图 10 锰与氨氮随着滤层深度的变化

难被彻底去除。因此 30 cm 往后主要时锰与氨氮对于溶解氧的竞争,但是最终锰的去除率为 90%,而氨氮的去除率仅为 73%。可见在使用 5%KMnO<sub>4</sub> 浸泡过的改性锰砂滤料中铁锰氧化菌较硝化菌为优势菌种。

#### 4 结论

本文针对含有氨氮的高铁锰地下水,采用接触氧化法结合生物作用,去除地下水中的铁、锰、氨氮以及浊度;以轻质陶粒—5%高锰酸钾浸泡改性锰砂双层滤料作为水处理材料,相比传统锰砂滤料与石英砂滤料具有更稳定的处理效果。

(1) 通过不同滤料处理含有氨氮的高铁锰水的效果对比,证明经过 5%KMnO<sub>4</sub> 浸泡过的改性锰砂滤料为最佳滤料,连续运行 4 h 的出水浓度分别为总铁 0.02 mg/L,锰 0.12 mg/L,浊度 0.1 NTU 和氨氮 0.75 mg/L,均符合生活饮用水的水质要求。

(2) 确定 KMnO<sub>4</sub> 最优的浸渍浓度为 5%,5% KMnO<sub>4</sub> 改性锰砂滤料过滤处理含氨氮的高铁锰井水的最佳工艺参数为:流量为 35 ml/min, pH 值为 7.2,反冲洗周期与时长分别为 18 h 与 5 min。在熟料运行条件下最佳 DO 值为 10 mg/L。

(3) 铁的去 除 优 先 于 锰、氨 氮 在 滤 柱 10 cm 以 内 基 本 去 除,30 cm 往 后 锰 与 氨 氮 存 在 溶 解 氧 的 竞 争,但 是 最 终 锰 的 去 除 率 为 90%,而 氨 氮 的 去 除 率 仅 为 73%。使 用 5%KMnO<sub>4</sub> 浸 泡 过 的 改 性 锰 砂 滤 料 中 铁 锰 氧 化 菌 较 硝 化 菌 为 优 势 菌 种。

#### 参考文献:

- [1] 杨晓峰. 维系沈阳市生物除锰滤池除锰能力的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [2] N. El. Azher, B. Gourich, C. Vial, et al. Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47:1877-1886.
- [3] Ahmad bin Jusoh, W. H. Cheng, W. M. Low, et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon[J]. Desalination, 2005, 182:347-353.
- [4] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 张杰, 戴镇生. 强氧化剂除锰原理与应用[J]. 给水排水, 1997, 22(3):16-18.
- [6] 范懋功. 微生物地下水除锰经验点滴[J]. 给水排水, 1996, 18(5):40-43.
- [7] 赵玉华, 李妍, 刘芳蕊, 等. 有机物与氨氮污染对含铁锰地下水接触氧化过滤的影响[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2012, 27(4):746-750.
- [8] 张杰, 李冬, 杨宏, 等. 生物固锰除锰机理与工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005:99-101.
- [9] 陈宇辉, 余健. 地下水除铁除锰研究的问题与发展[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(3):1-4.
- [10] 段晓东, 宋立新, 杨宏, 等. Rhodococcus sp-1 的 Mn<sup>2+</sup> 生物去除能力及诱导特性[J]. 北京工业大学学报, 2010, 36(2):245-249.
- [11] 杨宏. 生物固锰除锰技术微生物学研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004:34-36.
- [12] 李冬, 杨宏, 张杰. 生物滤层同时去除地下水中铁、锰离子研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(8):1-5.
- [13] 张杰, 杨宏, 李冬, 等. 生物滤层中 Fe<sup>2+</sup> 的作用及对除锰的影响[J]. 中国给水排水, 2001, 17(9):14-16.
- [14] 高洁, 张杰. 地下水除铁除锰技术研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2003, 19:546-549.
- [15] A. G. Tekerlekopoulou, I. A. Vasiliadou, D. V. Vayenas. Physico-chemical and biological iron removal from potable water[J]. Biochem. Eng. J., 2006, 31(1):74-83.