水源与饮用水保障

韩彬,陈蕃,邱迅. 氨氮复合污染含铁、锰地下水生物净化工程的启动运行[J]. 净水技术,2022,41(4):30-34.

HAN B, CHEN F, QIU X. Start-up and operation of biological purification project of iron and manganese containing groundwater polluted by ammonia nitrogen[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(4):30-34.



扫我试试?

氨氮复合污染含铁、锰地下水生物净化工程的启动运行

韩 彬,陈 蕃,邱 迅

(中机国际工程设计研究院有限责任公司,湖南长沙 410007)

摘 要 近年来,氨氮复合污染含铁、锰地下水的净化成为研究热点,铁、锰、氨氮各自的氧化特性造成功能微生物在滤层中争夺溶解氧(DO)和生存空间,给除锰生物滤层的培养与运行造成较大影响。工程采用无阀滤池基于双层滤料成功实现了铁、锰、氨氮的一级生物净化。文中介绍了工程概况、生物滤层的培养过程以及铁、锰、氨氮的去除过程,并追踪了生物滤层中磷酸盐的去除情况。研究结果表明:不到两周净化滤层达到了进水中 Fe^{2+} 的深度去除,出水总铁含量稳定在 $0.2 \, \text{mg/L}$ 以下;不到两个月氨氮和锰实现稳定去除,出水 Mn^{2+} 含量小于 $0.1 \, \text{mg/L}$,氨氮含量在 $0.2 \, \text{mg/L}$ 左右;进水中的磷酸盐在滤层中由于铁氧化物的吸附得到深度净化,出水含量低于 $10 \, \mu\text{g/L}$ 。

关键词 地下水 生物净化 铁 锰 氨氮

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)04-0030-05

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2022. 04. 005

Start-Up and Operation of Biological Purification Project of Iron and Manganese Containing Groundwater Polluted by Ammonia Nitrogen

HAN Bin, CHEN Fan, QIU Xun

(China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Changsha 410007, China)

Abstract In recent years, the purification of groundwater contaminated by iron, manganese and ammonia nitrogen has become a research hotspot. Due to the different oxidation characteristics of iron, manganese and ammonia nitrogen, the functional microorganisms compete for dissolved oxygen (DO) and living space in filter, which greatly affects the culture and operation of biological filter. In this project, valveless filter was used to realize the one-stage biological purification of iron, manganese and ammonia nitrogen based on double-layer filter. This paper introduced the general situation of project, the cultivation process of biofilter, the removal process of iron, manganese and ammonia nitrogen, and the removal of phosphate in the biofilter were also mentioned. Results showed that in less than two weeks, purification filter layer has achieved the deep removal of Fe^{2+} in influent, and total iron concentration in effluent was below 0.2 mg/L. In less than two months, ammonia nitrogen and manganese had achieved stable removal, and Mn^{2+} concentration in the effluent was less than 0.1 mg/L, concentration of ammonia nitrogen around 0.2 mg/L. Phosphate in the influent was deeply purified in filter layer due to the adsorption of iron oxide, and concentration in effluent was lower than 10 μ g/L.

Keywords groundwater biological purification iron manganese ammonia nitrogen

[收稿日期] 2020-07-29

[作者简介] 韩彬(1981—),男,高级工程师,从事市政给水排水、水污染治理工程的设计、咨询工作, E-mail: hanbin2021@126.com。

地下水澄清透明、清凉可口,从古至今一直是人 类居住区的重要水源。我国供水中 1/3 为地下水, 但是地下水中溶解的铁、锰离子破坏了其优良品质, 甚至影响到工农业生产。地下水中铁易于氧化去除,而锰的氧化条件较为苛刻,因此,锰的有效去除一直都是世界各国科研工作者和工程师们的不懈追求。20世纪90年代"生物固锰除锰"理论提出,并修建首座生物固锰除锰水厂,创立"一级曝气,一级过滤"典型流程,随着生物除铁除锰技术的推广,多座典型水质地下水除铁、锰水厂建立并稳定运行[1]。

典型的含锰地下水可以分为低铁含锰地下水 (以辽河流域为代表)、高铁含锰地下水(以松嫩流 域为代表)以及近年来由于人为、自然等因素出现 的氨氮复合污染含铁锰地下水。前两种水质多年来 已经得到较好处理[1],而氨氮复合污染高铁、锰地 下水由于其水质复杂性,近年来成为研究热点。虽 然已经有示范工程成功建设运行[2],但是由于地下 水水质的复杂性,仍需在更广的范围内进行验证,且 已报道的水厂基本为大中型水厂,规模多在万 t 以 上,滤池多采用普通快滤池,未见提及无阀滤池。本 试验证明了生物除铁除锰技术在采用无阀滤池进行 地下水净化中的成功设计及运行,为采用无阀滤池 进行地下水生物除铁除锰净化提供了技术支撑。这 有利于乡镇等行政级别建设基于无阀滤池的自动运 行小型除铁除锰水厂,具有管理方便、运行费用低、 能耗少等优点。本文首次对原水中磷的去除进行了 追踪,并探讨了其对生物滤层培养可能产生的影响。

1 试验条件

1.1 原水水质

水厂位于黑龙江省某林业局辖区,处理规模为 2 000 m^3/d ,原水来源于 3 眼井深为 50~60 m 的水源井,水温常年为 8~10 $^{\circ}$ 0,单井开采量为 1 000 m^3/d ,进入供水厂的混合水中铁、锰、氨氮超标,其中 Fe^{2+} 含量为 6. 5~10. 2 mg/L, Mn^{2+} 含量为 0. 69~1. 51 mg/L, 氨氮含量为 0. 47~1. 02 mg/L, PO_4^{3-} 含量为 0. 7~1. 1 mg/L。

1.2 工艺流程

1.2.1 工艺流程的选择

原水水质中铁、锰超标并伴随氨氮污染,拟采用生物除铁除锰工艺,并进行氨氮的同步硝化去除。虽然本工程中 Fe²⁺含量较高,且伴生氨氮污染,采用两级过滤工艺更加保险,但综合经济分析和风险评估,且参考已有地下水除铁除锰工程实例^[2],最终采用"表面曝气+跌水曝气+无阀滤池过滤"工艺,并

留有余地。工艺流程如图 1 所示,将节约大量基建 费用和建设用地。若建成后水质无法合格,或者原 水水质大幅变化,作为补救措施,将修建提升泵站, 将一级过滤流程改成二级流程。

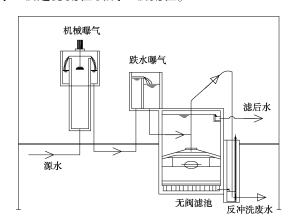


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Diagram of Process Flow

1.2.2 构筑物的选择

(1)曝气

①实践经验表明,叶轮表面机械曝气可以充分散除二氧化碳,大幅提高 pH,且曝气后 DO 可达80%以上。针对本工程中原水中含氨氮的情况,采用叶轮表面曝气这一强曝气方式,并在原水进入滤池前辅助二次跌水曝气,在水温为 10 ℃的条件下,DO 含量最终能达 10 mg/L 左右。原水滤池中水质净化理论上所需 DO,可根据氧化还原反应中电子得失计算得到,如式(1)(工程安全系数为 1.5)。取原水中铁、锰、氨氮的最大值进行计算,所需 DO含量为 9.65 mg/L,可见滤层净化 DO 需求基本满足。②室内设置通风装置,保证曝气效果。

$$[O_2] = 1.5 \{0.143 [Fe^{2+}] + 0.29 [Mn^{2+}] + 4.57 [{ {\bf a} {$$

(2)过滤与反冲洗

①考虑操作方便以及节省大型阀门降低造价,本工程采用无阀滤池。生物除铁除锰滤池在运行周期后期滤层进一步压实,在生物过滤作用下,水质越来越好,因此,反冲洗周期取决于过滤水头损失而非水质。这一特性非常符合无阀滤池的自动反冲洗功能,设计滤速为5 m/h,前期调试阶段滤速约为3 m/h,后期根据水量需求逐步提升滤速。②考虑无阀滤池采用滤池顶部水箱水进行反冲洗,配备小

阻力配水系统,反冲洗水头有限,因此,滤料舍弃密度较大的锰砂滤料而采用相对轻质的石英砂滤料,并通过调节反冲洗强度调节挡板,控制平均反冲洗强度在12~15 L/(s·m²)。③考虑原水中 Fe²+含量较高,适当增加无阀滤池滤层厚度至1.2 m,并采用无烟煤(粒径为1.0~2.0 mm,厚度为0.5 m)、石英砂(粒径为0.6~1.2 mm,厚度为0.7 m)双层滤料。

2 检测方法

磷的检测采用孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法;铁的检测采用二氮杂菲分光光度法;锰的检测采用过硫酸铵分光光度法;DO的检测采用碘量法以及溶解氧测定仪;氨氮的检测采用纳氏试剂分光光度法;亚硝态氮的检测采用 N-(1-奈基)-乙二胺光度法;硝态氮的检测采用麝香草酚分光光度法。

3 生物除铁除锰滤层的接种及培养

3.1 生物滤池的接种

根据生物除铁除锰理论^[1],地下水生物除铁除锰技术的核心处理单元是生物除铁除锰滤池,成熟生物滤池中存在大量的铁、锰氧化菌和其他菌所组成的微生物群系,并以滤料表面的生物滤膜和滤料缝隙中的铁泥形式共同存在,形成一个有机整体。而生物滤池的培养和成熟过程就是以铁、锰氧化菌为核心的生物群系不断繁殖并达到平衡的过程。为加速生物滤层的培养,采用接种铁、锰氧化功能菌的方式,取用临近水厂的成熟滤料,对滤池进行接种培养,接种厚度为2~3 cm,水厂滤料铺装并清洗完毕后,直接均匀铺装在滤层顶部。

3.2 生物滤层中铁的去除

研究表明,生物除铁除锰滤层中铁的去除主要依靠接触催化氧化作用,在除铁滤层中自然形成的羟基氧化铁(FeOOH)为催化剂,由于反应的生成物和催化剂是同一物质,也叫自催化反应[1]。形成的FeOOH与滤料结合,不到几天滤砂会逐渐变成黄褐色,同时具有除铁能力。如图 2 所示:本研究中滤池出水铁含量第 1 d 达标,这归功于新滤料以及接种滤料的吸附能力;由于吸附量有限,第 2 d 出水铁含量迅速升高;但是之后持续下降,第 10 d 去除率可达 88.4%,这与前人的研究结果基本吻合;第 15 d 出水铁含量降落至国家标准(0.3 mg/L)以下,此后稳步下降,一直稳定在 0.15 mg/L 左右的水平。这一数值比传统的单纯接触氧化除铁滤池出水铁含量

(0.2~0.3 mg/L)要低,主要是因为生物滤层的培养会在滤层中形成菌胶团,并填充于滤料之间,其具有很好的 Fe^{3+} 捕捉能力,防止了 Fe^{3+} 穿透滤层。

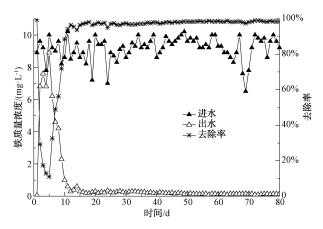


图 2 滤池进出水铁含量变化

Fig. 2 Changes of Iron Concentration in Influent and Effluent

3.3 生物滤层中锰的去除

如图 3 所示:第 1 d 锰的去除率高达 75.3%,这 主要是由于新滤料的吸附作用;第 2 d 下降到只有 5.7%;第 3、4 d 出水锰含量与进水持平,随后出现 出水略微高于进水的现象,说明锰溶出。分析认为,由于成熟滤料直接铺装在滤池最上层,接触高含量的 Fe²⁺,不可避免会发生滤料表面生物膜中高价态锰的还原作用,而滤池初期基本没有除锰能力,在吸附容量耗尽的情况下,存在溶出锰叠加进水锰穿透滤层,最终发生出水锰高于进水的现象,这在前人的研究过程中也偶有发生^[3]。之后的大约半个月,滤层除锰能力在 10%以内,说明接种的微生物处在适

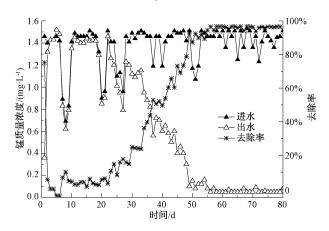


图 3 滤池进出水锰含量变化

Fig. 3 Changes of Manganese Concentration in Influent and Effluent

应期阶段。第23 d以后滤池除锰能力逐步上升,直到第49 d出水锰含量达到国家标准(0.1 mg/L)以下,说明此阶段内接种微生物大量繁殖并逐步发挥功能。经过几天的波动,滤池于第55 d开始稳定达标,锰的去除率高达95%以上,表明生物除锰滤层培养成熟。从接种到滤层培养成熟,整个过程大约持续两个月。

3.4 生物滤层中氨氮的去除

氨氮去除最高效、经济的方法即生物法,已有的研究表明,除锰生物滤层中硝化细菌也能存在并繁殖,它们通过催化氨氮氧化获取能量,并能取得很好的氨氮去除效果^[2,4]。如图 4 所示,滤层接种 20 d之后出水氨氮稳步下降,并在 10 d 内达到出水氨氮小于国家标准(0.5 mg/L),再经过大约半个月出水氨氮质量浓度稳定在 0.2 mg/L 左右。滤池运行稳定后,取滤后水测定 DO 含量,基本稳定在 2 mg/L 左右。因此,可知水中 DO 具有一定的余量,能够抵抗进水中一定程度的铁锰及氨氮含量的波动。

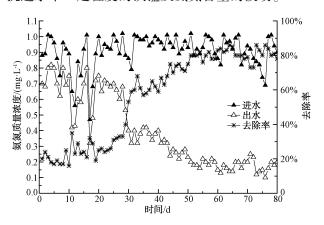


图 4 滤池进出水氨氮含量变化

Fig. 4 Changes of Ammonia Nitrogen Concentration in Influent and Effluent

一般当地下水中含有高含量 Fe²⁺和氨氮时,由于 Fe²⁺对除锰滤层的破坏作用以及亚硝酸盐的抑制作用,生物除锰滤层的培养过程会大大延长,但是本研究中除锰生物滤层的成熟在不到两个月里完成,几乎没有受到太多影响^[5]。推测这很有可能得益于前期设计时采用双层滤料,防止下部滤料颗粒上生成的生物滤膜在反冲洗之后进入上部滤层,接触高含量的 Fe²⁺从而遭到破坏,且无烟煤的使用增大了滤层纳污能力,能够一定程度地减少反冲洗次数,有利于除锰生物滤层的培养。由图 3 可知,滤层启

动 20 d 以后除锰能力开始缓慢上升,34 d 以后进入快速增长期。对比图 4,发现滤层除锰能力的快速提升确实发生在氨氮高效去除之后,符合前人总结的氨氮对于除锰滤层的启动具有一定的延缓作用的经验,但是没有进行启动过程中亚硝酸盐含量检测,因此,无法判断是否为亚硝酸盐的影响。但是可以推测,硝化的基本完成使得水中氧化还原电位提高,有利于锰的氧化^[6]。

4 滤池中磷的去除

磷是微生物生长所必需的微量元素,据文献报道,铁氧化物对其有很好的吸附去除作用^[7],为探求磷在滤池中的去除情况,从滤池启动开始逐日监控滤池进出水中磷的情况。如图 5 所示,从滤池运行的第 1 d,出水中磷的含量就为痕量级别,远远小于 0.01 mg/L。分析认为这与原水中的高含量亚铁盐有直接关系,亚铁盐在滤层中通过接触催化氧化会生成 FeOOH,其表面对磷同时存在非特性吸附和强特性吸附,对磷有很好的吸附去除作用,能够达到痕量级别,这与本文的试验结果较吻合。

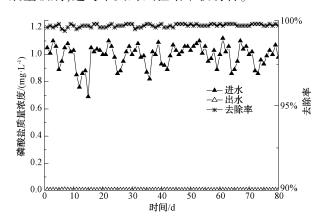


图 5 滤池进出水磷酸盐含量变化

Fig. 5 Changes of Phosphate Concentration in Influent and Effluent

据文献报道,对于有机物含量较高的饮用水,水中溶解性正磷酸盐含量低于 10 μg/L 时,磷将表现出对水中细菌生长的限制因子^[8]。当磷含量为 1~3 μg/L 时,磷可能成为饮用水中微生物生长的限制因子。因此,当生物除铁除锰滤池中高含量的铁造成原水中磷去除达到痕量后,除锰生物滤层的培养可能受到低含量磷的限制,在之前的研究中发现高含量铁对生物除锰滤层的培养有害,大多数的学者将其原因归结如下。(1)高含量 Fe²+氧化后

堵塞滤层,导致滤池的频繁冲洗,影响生物滤层前期的培养^[2]。(2)高含量的 Fe²⁺会直接还原破坏以锰氧化物为构筑主体的生物滤层,从而延缓除锰生物膜的积累。通过调控反冲洗以及构筑双层滤料滤层,均极大地加快了滤层的培养速度。但是从微生物生长所需要的微量元素来看,高含量Fe²⁺对原水中的磷在滤层上部进行了深度去除,有可能导致滤层下部生物除锰滤层中除锰微生物因缺乏磷元素而积累缓慢。因此,本文认为开展含铁锰地下水中磷的分布、去除规律以及对于生物滤层的影响是有意义的。

5 结论

- (1)本研究中利用无阀滤池并采用双层滤料成功培养生物滤层,实现了氨氮复合污染含铁、锰地下水(Fe^{2+} 含量为 6. $5\sim10.2~mg/L$, Mn^{2+} 含量为 0. $69\sim1.51~mg/L$, 氨氮含量为 0. $47\sim1.02~mg/L$)的一级过滤净化。
- (2)本工艺中原水通过两次曝气,在水温为 10 ℃的条件能保证 DO 质量浓度在 10 mg/L 左右;滤池设计滤速为 5 m/h,水力停留时间约 15 min。
- (3)在现有水质条件下,一级过滤能够保障水质的安全,并具有一定的 DO 盈余,水厂运行经济节约。若日后水质显著变化,氨氮含量大幅升高、DO 供不应求导致水质净化失效,可考虑在预留地新增

二级曝气及二级过滤滤池。

(4)生物除铁除锰滤层中原水中的磷在上部滤 层中被生成的铁氧化物深度去除,可能影响滤层下 部除锰微生物的生长,值得进一步深入研究。

参考文献

- [1] 张杰,李冬,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.
- [2] 李冬,曾辉平. 高铁锰地下水生物净化技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2015.
- [3] 曾辉平. 含高浓度铁锰及氨氮的地下水生物净化效能与工程应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [4] 张杰,梅宁,李冬,等. 低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨 氮去除途径[J].哈尔滨工业大学学报,2020,52(6):85-93.
- [5] ZENG H, YU Y, QIAO T, et al. Simultaneous removal of iron, manganese and ammonia from groundwater: Upgrading of waterworks in northeast China [J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 175: 196 204. DOI: 10. 5004/dwt. 2020. 24746.
- [6] 范懋功. 地下水除铁除锰和脱氮作用的关系[J]. 中国给水排水,1988(2):59-59.
- [7] 王小明, 孙世发, 刘凡,等. 铁(氢)氧化物悬液中磷酸盐的 吸附-解吸特性研究[J]. 地球化学, 2012, 41(1);89-98.
- [8] MIETTINEN I T, VARTIAINEN T, MARTIKAINEN P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1997, 63(8):3242-3245.

(上接第29页)

- [42] ZHANG DY, LING HB, HUANG X, et al. Potential spreading risks and disinfection challenges of medical wastewater by the presence of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) viral RNA in septic tanks of Fangcang Hospital [J]. Science of The Total Environment, 2020, 741; 140445. DOI; 10.1016/j.scitotenv.2020.140445.
- [43] WANG J, FENG H T, ZHANG S, et al. SARS-CoV-2 RNA detection of hospital isolation wards hygiene monitoring during the Coronavirus Disease 2019 outbreak in a Chinese hospital [J]. International Journal of Infectious Diseases, 2020, 94: 103-106. DOI: 10.1016/j. ijid. 2020. 04. 024.
- [44] LOPES B C, MACHADO E C, RODRIGUES H F, et al. Effect of alkaline treatment on pathogens, bacterial community and antibiotic resistance genes in different sewage sludges for potential agriculture use[J]. Environmental Technology, 2020, 41(4): 529-538. DOI: 10.1080/09593330.2018.1505960.

- [45] 戴晓虎,李小伟,杨婉,等. 污水处理厂污泥中病毒的赋存特性及处理处置过程中暴露风险防控研究进展[J]. 给水排水,2020,56(3):60-73.
- [46] ELSAMADONY M, FUJII M, MIURA T, et al. Possible transmission of viruses from contaminated human feces and sewage: Implications for SARS-CoV-2[J]. Science of the Total Environment, 2021, 755; 142575. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2020_142575
- [47] POWELL T, BRION G M, JAGTOYEN M, et al. Investigating the effect of carbon shape on virus adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2779-2783. DOI: 10. 1021/es991097w.
- [48] 杨凯雄,侯红勋,王颖哲,等. SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征[J]. 环境科学,2018,39(11):4909-4914. DOI: 10.13227/j.hjkx.201803161.