

• 城镇给排水 •

单级滤池曝气接触氧化除铁除锰技术研究

王志军¹ 李继震¹ 李圭白²

(1 哈尔滨供水集团有限责任公司, 哈尔滨 150010; 2 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 通过生产实践和模型试验, 研究单级滤池非均质滤料、均质滤料和双层滤料的曝气—过滤接触氧化除铁除锰技术。非均质滤料、双层或多层滤料在接触氧化除铁除锰中, 滤层上部生成棕褐色的除铁活性滤膜, 滤层下部生成黑褐色的除锰活性滤膜, 可在单级滤池中同时除铁除锰。均质滤料单级滤池在接触氧化除铁除锰中, 全部滤料表面都生成棕褐色的除铁活性滤膜, 没有除锰活性滤膜生成, 所以均质滤料单级滤料只能除铁不能除锰。在非均质滤料单级滤池曝气接触氧化除铁除锰中, 滤速增大会导致更多的二价铁进入滤层, 使上部除铁活性滤膜滤层厚度增加, 下部除锰活性滤膜滤层厚度减小, 致出水含锰量增大, 当滤速再减小时, 除锰活性滤膜需很长时间才能恢复, 所以滤速变化对除锰效果影响很大。两级过滤滤池抗滤速变化能力很强, 运行管理方便, 对含铁量高的地下水, 采用单级过滤还是两级过滤接触氧化除铁除锰, 应经充分技术经济比较和论证后选用。

关键词 铁 锰 非均质滤料 均质滤料 双层滤料 单级过滤

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2015.0071

当地下水同时含有铁和锰时, 多采用曝气接触氧化除铁除锰工艺, 在实际工程中, 当铁和锰的含量都较高时, 常采用曝气两级过滤的方式, 即一级接触氧化过滤除铁、二级接触氧化过滤除锰。但是, 两级过滤建设费用较高, 所以工程界一直在探索采用单级滤池同时除铁除锰。本文以黑龙江省铁力木材干馏厂含铁含锰地下水为对象, 结合除铁除锰生产设备和模型试验, 探讨单级过滤除铁除锰的若干技术条件, 供工程界参考。

1 单级均质滤料滤池的曝气接触氧化除铁除锰效果

铁力干馏厂的原水为浅层地下水, 7~9 月份含铁量为 6~8 mg/L, 2~4 月份为 16~20 mg/L, 锰含量一般为 0.9~1.1 mg/L, pH 6.3, 水温 6℃。属高含铁高含锰低 pH 低温地下水。

该水厂有 3 座压力式单级滤池, 原水经空气压缩机曝气, 溶解氧浓度 5 mg/L, 再经单级滤池过滤, 均质石英砂滤料粒径 1.2~1.6 mm, 滤层厚度 1.2 m, 滤速 7 m/h, 反冲洗强度 15 L/(s·m²), 工作周期 16~24 h。

该单级滤池运行了 3 年, 滤后水含铁量为 0.02~0.06 mg/L, 含锰量为 0.8~1.1 mg/L, 即只能除铁不能除锰。经检查整个滤层滤料表面均为棕褐色的铁质活性滤膜, 笔者曾提出铁质活性滤膜接触氧化除铁的原理^[1], 铁质活性滤膜为一种特殊结构的铁

氧化物, 具有接触催化作用, 能显著加快溶解氧对二价铁的氧化速度, 一般认为铁质活性滤膜首先吸附水中的二价铁, 接着水中溶解氧在活性滤膜的催化作用下将二价铁氧化为三价铁, 并同时被截留在滤料表面, 氧化生成物又作为催化剂参与反应, 所以铁质活性滤膜接触氧化除铁是自催化过程。生产滤池的实践表明, 这种铁质滤膜只能除铁, 除锰能力很弱。

为了探讨该单级均质滤料滤池只能除铁不能除锰的原因, 及其改进措施, 进行了以下的除铁除锰模型试验。

2 单级非均质滤料滤池的曝气接触氧化除铁除锰模型试验

为了与单级均质滤料的接触氧化除铁除锰进行对比, 本试验采用 3 根透明的有机玻璃滤柱, 直径 100 mm, 高度 2 m, 滤料为粒径 0.8~2.0 mm 的非均质石英砂滤料, 滤层厚度 1 m, 采用空气压缩机曝气, 曝气后水中溶解氧 5.2~6.2 mg/L, 将曝气后地下水分流到试验装置中使用。试验工艺流程见图 1。

三个滤柱滤速分别为 6 m/h、9 m/h 和 12 m/h。运行数天后滤层上部滤料表面生成了棕褐色的除铁活性滤膜, 5 个月后滤层下部滤料表面生成黑褐色的除锰活性滤膜。滤速 6 m/h 滤柱, 生成的棕褐色活性滤膜的滤层厚 30 cm, 生成的除锰活性滤膜的

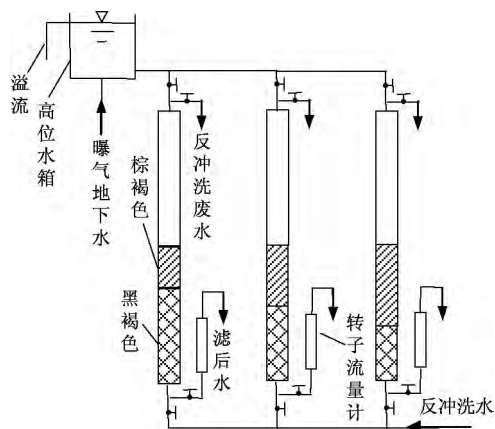


图1 接触氧化除铁除锰工艺流程

滤层厚 70 cm; 滤速 9 m/h 滤柱, 生成的除铁活性滤膜滤层厚 45 cm, 除锰活性滤膜的滤层厚 55 cm; 滤速 12 m/h 滤柱, 生成的除铁活性滤膜滤层厚 60 cm, 除锰滤膜的滤层厚 40 cm。两种颜色滤膜滤层之间有一个不太宽的过度带。不同滤速条件下滤后水水质和工作周期见表 1。当滤速为 6 m/h 时, 滤后水含铁量远低于 0.3 mg/L, 含锰量低于 0.1 mg/L, 符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。当滤速为 9 m/h 和 12 m/h 时, 滤后水含锰量大于 0.1 mg/L, 不符合水质标准要求。

表 1 不同滤速滤后水水质

滤速/m/h	铁/mg/L	锰/mg/L	工作周期/h
6	0.04	0.06	24
9	0.10	0.13	18
12	0.19	0.20	10

由试验可见, 在非均质滤料条件下, 单级滤池表现出既能除铁又能除锰的效果。滤层上部生成的是与均质滤料生产滤池相似的棕褐色除铁活性滤膜, 下部生成黑褐色的能除锰的锰质活性滤膜, 即在滤层中先接触氧化除铁, 后接触氧化除锰。笔者曾发现锰质活性滤膜接触氧化除锰的现象^[2], 滤层中生成的具有接触氧化作用的除锰活性滤膜, 主要为具有特殊构造的高价锰氧化物, 具有接触催化作用, 能显著加快溶解氧对二价锰的氧化速度。据研究, 此锰质活性滤膜首先吸附水中的二价锰, 接着水中溶解氧在活性滤膜的接触催化作用下将二价锰氧化为高价锰, 并同时被截留在滤料上, 氧化生成物又作为催化剂参与反应, 所以锰质活性滤膜接触催化除锰是一个自催化过程。经典理论认为锰质活性滤膜起

接触氧化作用的是二氧化锰^[3]。中西弘提出起催化作用的物质不是二氧化锰, 而是四氧化三锰^[4]。刘德明提出地下水接触氧化除锰是生物催化、化学催化和物理作用的综合结果^[5]。某些铁细菌(鞘铁细菌、瑞曼氏细菌、多芽孢锈铁菌和含铁嘉氏铁杆菌等)表面分泌具有催化氧化 Mn^{2+} 功能的活性物质—酶, 铁细菌首先将 Mn^{2+} 吸附在细胞体表面, 然后进一步在酶的催化作用下, 利用溶解氧将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 获得能量, 从而达到除锰目的。张杰提出除锰活性滤膜的生物除锰机理^[6]。鲍志戎提出除锰活性滤膜有生物催化和化学催化两方面作用^[7], 并通过模型试验得出生物催化氧化和化学催化氧化两种除锰能力之间的数量关系。笔者认为接触氧化除锰是生物催化和化学催化两方面作用的结果。

同一个滤柱滤速变化时, 将引起滤层中两种滤膜厚度的变化。滤速由 6 m/h 增至 12 m/h 时, 由于下层除锰活性滤膜具有良好的除铁能力, 经 1~2 d 后棕褐色的除铁活性滤膜滤层便由 30 cm 厚扩大到 60 cm, 黑褐色的除锰活性滤膜滤层由 70 cm 厚缩小到 40 cm; 滤速由 12 m/h 减到 6 m/h 时, 除铁活性滤膜和除锰活性滤膜的滤层厚度并没有立即恢复到 6 m/h 时的状态, 相应地滤后水质也没有恢复到达标状态, 而是经约 1 个月棕褐色的除铁活性滤膜才由 60 cm 厚缩至 30 cm, 黑褐色的除锰活性滤膜由 40 cm 厚增到 70 cm, 滤后水质才符合水质标准要求。由于滤速的变化, 使得除铁活性滤膜和除锰活性滤膜在滤层中的厚度产生变化, 进而使滤后水中含铁量、含锰量及滤柱的工作周期随之产生变化, 这在实际生产中是需要严重关注的。

模型试验还用均质滤料与上述非均质滤料进行了对比。对比的滤柱内装有石英砂均质滤料, 粒径 1.2~1.6 mm, 滤层厚度 1 m。原水水质和工艺流程与前述相同, 曝气后水中溶解氧为 5.2~6.2 mg/L。滤柱以 6 m/h 滤速投入运行 5 d 后, 整个滤层滤料表面都生成棕褐色的除铁活性滤膜, 滤后水铁含量为 0.02~0.04 mg/L。滤柱运行 6 个月后, 滤料表面仍是棕褐色的除铁活性滤膜, 没有生成黑褐色的除锰活性滤膜, 滤后水锰含量一直为 0.7~1.1 mg/L, 表明棕褐色的除铁活性滤膜基本上没有除锰能力, 均质滤料只能除铁不能除锰, 完全重现了生产

滤池的现象。

不论是非均质滤料还是均质滤料的单级滤池接触氧化除铁除锰试验,都表明对铁、锰共存的地下水,水中的二价铁对于接触氧化除锰是有干扰的。对于非均质滤料,由于反冲洗时的水力分级作用,形成上细下粗的分层结构。当以溶解氧为氧化剂时,水中二价铁的氧化还原电位远低于二价锰的氧化还原电位,所以溶解氧首先氧化二价铁,并生成铁质活性滤膜,只有当二价铁的含量降至足够低时,二价锰才可能开始被氧化,并生成锰质活性滤膜,所以在单级滤层,上部形成除铁带,下部形成除锰带。当滤速增大时(例如滤速由 6 m/h 增至 12 m/h),进入上层除铁带的二价铁增多,超出上层除铁能力的二价铁会穿过除铁带进入下层除锰带,二价铁对锰质活性滤膜中高价锰是还原剂,能将高价锰还原成二价锰而溶出,从而使锰质活性滤膜丧失除锰能力。结果滤层的上层除铁带向下扩展,而下层除锰带被压缩,使出水锰含量升高,超过《生活饮用水卫生标准》限值。当滤速减少时(例如滤速由 12 m/h 减少至 6 m/h),进入上层除铁带的二价铁减少,在原来厚度的除铁带中已能使二价铁降至足够低,所以除铁带便缩小至原来的厚度,但被二价铁污染过的除锰带的除锰能力并没有马上得到恢复,而是 1 个月以后才逐渐得到恢复。

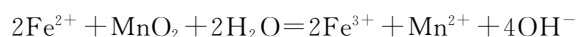
对于均质滤料,由于滤料在反冲洗过程中没有水力分级作用,上下层滤料不断混合,即使在滤层下部滤料表面开始生成的除锰活性物质,反冲洗时移动到滤层上部,会被水中的二价铁污染而失去除锰能力,所以在均质滤料滤层中难以生成接触氧化除锰活性滤膜,也没有除锰能力。

为了避免反冲洗时上下滤层混杂对锰质活性滤膜除锰带来的干扰,还进行了煤、砂双层滤料滤柱的模型试验。滤层上部为 1.5~2.0 mm 的无烟煤滤料,厚度 0.40 m,下部为 0.6~1.6 mm 的石英砂滤料,厚度 0.60 m,由于无烟煤和石英砂相对密度不同,反冲洗时两者极少混杂,形成上层为无烟煤下层为石英砂的滤层结构。滤池以 6 m/h 滤速过滤含铁含锰地下水。当滤料成熟后,可见上部 0.4 m 的无烟煤颗粒表面生成了棕褐色的除铁滤膜,下层石英砂颗粒表面生成了黑褐色的除锰活性滤膜,滤池

出水铁含量为 0.05 mg/L,锰含量为 0.06 mg/L,达到了《生活饮用水卫生标准》要求。若干生产实例表明,采用双层滤料滤池或三层滤料滤池进行接触氧化除铁除锰,都获得良好除铁除锰效果。

3 水中二价铁干扰锰质活性滤膜除锰效能的若干思考

笔者根据生产实践和模型试验,观察到锰质活性滤膜的接触氧化除锰效能^[1]。当水中二价铁与二价锰共存时,二价铁的氧化还原电位远比锰低,因此二价铁对高价锰(三价或四价)便成为还原剂:



只有当水中二价铁含量足够低时,二价锰才能被氧化。根据笔者试验,二价铁的含量小于 2 mg/L 时对锰质活性滤膜除锰的干扰才比较小。

曾辉平进行了二价铁对锰质活性滤膜中高价锰的还原试验,发现二价铁含量大于 3 mg/L 时会使活性滤膜中的高价锰被还原为二价锰而随水流出,致滤池出水锰含量增高^[8]。

二价铁的氧化还原电位比二价锰的氧化还原电位低,所以二价铁对高价锰(三价或四价)有还原作用,对二价锰的氧化有干扰和影响,这是一个化学热力学问题。化学热力学决定了反应方向。对二价锰起催化作用的催化物质,不论是生物物质还是化学物质,只能大大提高其反应速度,而不能改变其反应方向,在二价锰的接触氧化反应中,应对二价铁的干扰和影响给予充分重视。

基于以上的试验和认识,在地下水除铁除锰工艺中采用单级滤池接触氧化除铁除锰,在工程设计和运行管理中应注意以下问题。

3.1 滤速问题

现今城市水厂的滤池组采用变滤速的作业方式,即滤池组在作用水头恒定的条件下工作,一个滤池刚反冲洗完毕时滤层阻力小,过滤速度高,随着滤层被堵塞,滤速逐渐减小,直至进行下一周期的反冲洗。一组滤池中各池轮流进行过滤和反冲洗。显然,在单级接触氧化除铁除锰滤池中,采用变速过滤方式是不适宜的,因为高滤速会使滤层的除铁带下移,污染和压缩除锰带,致使出水锰含量增大,当滤速减小时,被污染的除锰带并不能及时恢复除锰能力,会使出水锰含量难以随着降低。

当采用恒滤速运行方式时,同组滤池中一个或几个滤池反冲洗或维修,为了不减少过滤水量,需提高其他滤池的滤速,对滤池出水锰含量会带来影响。为保证滤后水水质,在进行工程设计时应预留足够的余量。尤其对小型水厂即滤池个数少的水厂更应注意。

在水厂设计中,一般每天处理水量是均衡的,对市区供水量是变化的,两者之间水量差由清水池调节。但有的水厂清水池容积小,供水量变化除用清水池调节外,每天还用启停井水泵方式调节水量,使滤池处理水量变化较大,滤速也产生大幅度波动,对滤池出水水质带来影响。

3.2 单级过滤与两级过滤的对比

单级滤池接触氧化除铁除锰与两级过滤相比,其占地面积较少,建设费用较低。但当地下水中二价铁含量较高时,单级滤池对水量和水质的变化比较敏感,需要细心设计和精细的运行管理,一旦操作不当会导致出水含锰量超标,需要较长时间才能恢复,影响出水水质。

此外,当原水二价铁含量较高时,单级滤池上层的除铁带堵塞较快,需要经常反冲洗,而滤层下部的除锰带形成缓慢,滤池的频繁反冲洗会影响除锰带锰质活性滤膜的形成,延迟滤料的成熟时间。相反地,两级过滤接触氧化除铁除锰工艺将除铁除锰分开在两个滤池中进行,第一级滤池接触氧化除铁,第二级滤池接触氧化除锰。实践证明,不论水中二价铁含量是高是低,第一级除铁滤池对水量和水质变化一般都有很好的适应性,不会对第二级滤池锰质活性滤膜工作带来影响。当水厂投产时,第一级除铁滤池的频繁反冲洗,也不会影响除锰滤池的活性滤膜的培养和生成,可使锰质活性滤膜更快成熟。所以二级过滤接触氧化除铁除锰工艺比较安全可靠,运行管理也比较简单。

当原水中二价铁含量较高时,采用单级过滤还是两级过滤进行接触氧化除铁除锰,需经过充分技术经济比较和论证后选用。

4 结语

(1)在单级非均质滤料滤池接触氧化除铁除锰时,上层滤料表面生成棕褐色的除铁活性滤膜为除

铁带,下层滤料表面生成黑褐色的除锰活性滤膜为除锰带,可以在一个滤池中同时去除水中的铁和锰。

(2)滤速增大使更多的二价铁进入滤层,滤层上部除铁活性滤膜增厚,侵占了部分除锰带,使下部除锰活性滤膜厚度减少,从而使出水含锰量增大,当滤速减小至初始值,滤层上部除铁活性滤膜厚度也减小至初始值,但被二价铁污染的除锰带的除锰能力并不能随之恢复,而是缓慢地恢复,使出水含锰量长期处于较高状态,即二价铁的污染对锰质活性滤膜除锰效能的影响很大。

(3)均质滤料滤池只能除铁不能除锰,滤料表面不能生成除锰活性滤膜。采用非均质滤料或双层滤料,滤池反冲洗时在水力分级作用下可形成不混杂的滤层结构,可以在单级滤池中同时除铁除锰。

(4)对含铁量较高的地下水,在单级滤池中进行接触氧化除铁除锰时,要特别防止二价铁对锰质活性滤膜的污染,为此需要精心设计和精细运行管理。是采用单级过滤还是采用两级过滤接触氧化除铁除锰,应经过充分技术经济比较和论证后确定。

参考文献

- 1 李圭白,刘超. 地下水除铁除锰. 北京:中国建筑工业出版社,1989
- 2 李圭白. 关于用自然形成的锰砂除锰的研究. 哈尔滨建筑工程学院学报,1979,(1):60~65
- 3 Zapffe C, The history of manganese in water supplies and methods for its removal. AWWA, 1993, 25(5): 655~659
- 4 中西弘. 接触酸化法によるマンガン除去の研究(Ⅰ)、(Ⅱ). 水道協会雑誌, 1967, 第388号:55~58; 第389号:43~49
- 5 刘德明,徐爱军,李惟,等. 鞍山市大赵台地下水除铁除锰机理试验. 中国给水排水, 1990, 6(4): 42~49
- 6 张杰,杨宏,徐爱军,等. 生物固锰技术的确立. 给水排水, 1996, 22(11): 5~10
- 7 鲍志戎,孙书菊,王国彦,等. 自来水厂除锰滤砂的催化活性分析. 环境科学, 1997, 18(1): 38~41
- 8 曾辉平,李冬,高原涛,等. 生物除铁、除锰滤层中铁、锰的氧化还原关系. 中国给水排水, 2010, 26(9): 86~88

○ 通讯处:150010 哈尔滨市道里区尚志大街 31 号

电话:13796035670

E-mail:92wangzhijun@163.com

收稿日期:2014-11-19

修回日期:2014-12-17