

高硬度含铁含锰地下水的处理

王晓丹¹ 王志军² 尚庆海³ 李圭白⁴

(1 黑龙江工程学院, 哈尔滨 150050; 2 哈尔滨供水集团有限责任公司, 哈尔滨 150010; 3 黑龙江省城市规划勘测设计研究院, 哈尔滨 150040; 4 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 黑龙江双城市净水厂原水取用地下水,其含有铁、锰和高硬度,采用石灰软化法、曝气和常规水处理工艺,处理后水中的铁、锰和硬度均达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。但由于采用石灰软化去除硬度,出水中残存的硬度多以 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物形式存在,致煮沸水中表面有白色沉淀物薄膜,因此采取在滤后水中加入少量盐酸的方法,使煮沸水中不再出现白色沉淀物薄膜。去除硬度的生产废水中含有高浓度的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物,直接排放会堵塞下水道和污染接纳水体,故进行了生产废水处理以利于环境保护和污泥回收利用。

关键词 地下水 石灰软化法 曝气 常规处理工艺 铁 锰 硬度 污泥

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2015.0115

Treatment of high-hardness groundwater containing iron and manganese

Wang Xiaodan¹, Wang Zhijun², Shang Qinghai³, Li Guibai⁴

(1. Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China; 2. Harbin Water Supply Group Co., Ltd., Harbin 150010, China; 3. Heilongjiang Urban Planning Surveying Design and Research Institute, Harbin 150040, China; 4. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Shuangcheng City Water Treatment Plant uses groundwater as raw water, which contains iron, manganese, and high-hardness. The processes of lime softening, aeration and conventional water treating process were employed and the iron concentration, manganese concentration and hardness in treated water met the requirements of *Standards for drinking water quality* (GB5749-2006). However, the lime softening process was used to remove the hardness, so the residual hardness was mainly composed with CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sediments, which would cause white sediment membrane on the surface of boiled water. After the hydrochloric acid was dosed into the water after filtration, the white sediment membrane disappeared. The high concentration CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sediment should be removed from the production wastewater. If it were discharged directly, it might cause the pipe blocking and polluted the downstream receiving water. As a result, treating the production wastewater would be in favor of the environment protection and sludge reuse.

Keywords: Groundwater; Lime softening process; Aeration; Conventional process; Iron; Manganese; Hardness; Sludge

东北地区松花江沿岸的地下水多含有过量的铁和锰,并且有的地下水硬度甚高,不符合城市居民和工业用水要求,给生活和生产带来严重危害。黑龙江省双城市于2008年建成1座规模为3万 m^3/d 的

水厂。该水厂以地下水为水源,水质属高硬度含铁含锰地下水,其水处理工艺不仅要求去除水中的铁和锰,还要求去除水中的硬度。该水厂采用石灰法以及曝气、沉淀、过滤等处理方法和工艺,出厂水质

达到了《生活饮用水卫生标准》的要求,获良好处理效果。水厂投产后,发现水厂出水在煮沸后水面有白色沉淀物漂浮,因此对出水进行了加酸处理,解决了白色沉淀物问题。该厂还对水厂的废水废渣进行了处理处置,生产废水全部回收利用,废渣回用可做建材。

1 原水水质及处理流程

双城市地下水水质见表 1。表中硬度为碳酸盐硬度,以 CaCO_3 计。

表 1 地下水水质

pH	铁 /mg/L	锰 /mg/L	氨氮 /mg/L	硬度 /mg/L
6.5	5.0~6.4	0.24~0.32	0.2~0.3	525~715
SiO_2 /mg/L	硫化物 /mg/L	碱度 /mg/L	溶解性总固体 /mg/L	
18~22	0.4~0.6	3.2~3.8	700~870	

针对上述地下水水质中硬度以及铁、锰超标的情况,采用了图 1 所示的水处理工艺流程。

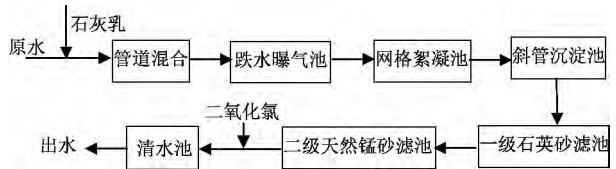


图 1 水处理流程

石灰乳采用商品氧化钙配制,设 1 座石灰乳配制槽和 2 座石灰乳投加槽。石灰投加量以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 计约为 150 mg/L,投加后水的 pH 由 6.5 提高到 7.6。

跌水曝气池不易为碳酸钙沉淀堵塞,池中跌水高度为 0.8 m,跌水堰单宽流量为 $37.6 \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{h})$,跌水曝气后水中溶解氧含量为 4.0~4.4 mg/L。

水在网格絮凝池中的絮凝时间为 16 min。

考虑到碳酸钙沉淀易产生堵塞,故采用较大的斜管,外接圆直径 50 mm,斜管沉淀池清水区水的上升流速取为 1.8 mm/s,池底采用链条式刮泥机排泥。

一级滤池采用石英砂滤料,粒径 0.6~1.2 mm,滤层厚度 1.0 m,滤速 7.35 m/h,强制滤速 8.81 m/h,反冲洗强度 $14 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,反冲洗时间 7 min。

考虑到在水的 pH 为 7.6 条件下,水中的溶解氧

难以自然氧化水中二价锰,故于石英砂滤池后增设了有除锰作用的天然锰砂滤池。二级滤池中的天然锰砂滤料粒径 0.6~1.2 mm,滤层厚度 1.0 m,滤速 5.5 m/h,强制滤速 6.3 m/h,反冲洗强度 $20 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,反冲洗时间 8 min。

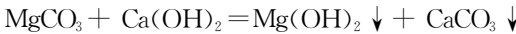
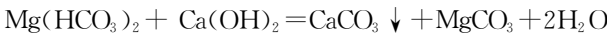
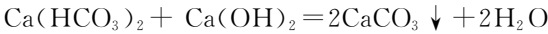
高硬度含铁含锰地下水经上述工艺处理后,出水水质如表 2,水的 pH 在处理过程中由 7.6 下降到 7.2,而水的硬度和铁、锰含量皆降至《生活饮用水卫生标准》要求的限值以下,处理效果良好。

表 2 出厂水水质

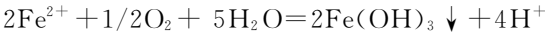
pH	铁/mg/L	锰/mg/L	硬度/mg/L
7.2	0.04~0.06	0.05~0.07	350~370

上述处理工艺的机理如下:

地下水中的硬度是碳酸盐硬度,存在形式以为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$,投加石灰乳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后其化学反应为^[1]:



曝气向水中溶解氧气,同时去除水中的部分二氧化碳和有臭蛋味的硫化氢,通过自然氧化法用溶解氧氧化二价铁离子,其化学反应为^[2]:



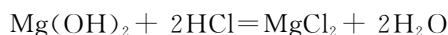
生成的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 均为沉淀物,水中 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量很大,具有很好的絮凝作用,使各种沉淀物在絮凝池中絮凝,在沉淀池和滤池中去除。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与高浓度 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀,促进了铁的去除,使出水中铁含量降至 0.1 mg/L 以下。

Mn^{2+} 在 pH9.0~9.5 时才能快速被溶解氧自然氧化,而在 pH7.6 条件下, Mn^{2+} 难以通过自然氧化去除^[2],在本工艺中, Mn^{2+} 得到高效去除,可能是生成的高浓度 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物对水中的 Mn^{2+} 有一定的吸附作用,此外,二级天然锰砂滤池对 Mn^{2+} 有吸附及接触氧化作用,从而使锰得以去除。

2 出水煮沸水中白色沉淀物的应对

水厂建成投产后,虽然出水水质达到了《生活饮用水卫生标准》的要求,但发现出厂水煮沸后在水的表面有白色沉淀物薄膜。研究认为出水煮沸后破坏

了水中的离子平衡,导致水中剩余的碳酸盐硬度以碳酸钙和氢氧化镁的形式析出。因此在滤后水中加入少量盐酸,使 pH 由 7.2 降到 6.8 左右,产生如下反应:



CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物转化为 CaCl_2 和 MgCl_2 溶解性物质,该水煮沸后没有沉淀物薄膜产生^[3]。

由此可见,在处理高硬度水时,除了要关注处理后的水质外,还要关注用户用水时是否会出现异常现象,并加以研究和处理,真正做到“服务到家”。

3 生产废水处理

双城市净水厂二级滤池反冲洗废水中硬度含量较低,回流到原水管道重复利用。絮凝池和沉淀池的排泥水和一级滤池反冲洗废水中 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物浓度高,直接排放会堵塞下水道和污染接纳水体,对这部分水进行生产废水处理,其处理工艺流程见图 2。

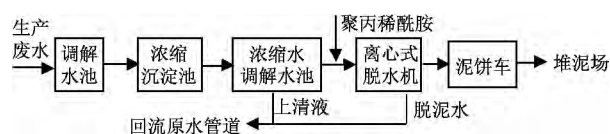


图 2 生产废水处理工艺流程

絮凝池、沉淀池和一级滤池生产废水量约为净水厂日处理水量的 5%,为 $1\,500\text{ m}^3/\text{d}$ 。浓缩沉淀池采用竖流式沉淀池,表面负荷为 $16\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,设计流量为 $90\text{ m}^3/\text{h}$,每天工作时间为 $16\sim 20\text{ h}$ 。浓缩沉淀池的上清液和脱水机的脱泥水回流到原水管道重新处理回用。该部分水中 pH 较高,为 $8\sim 8.5$,回用可减少原水中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的投加量。聚丙烯酰胺投加量为浓缩生产废水水量的 2%。脱水后的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 堆泥呈白色,可做建筑材料使用,但新的污泥中由于含有聚丙烯酰胺,难以和建筑用砂搅拌均匀混合在一起,不宜直接使用,污泥在堆放场存放一冬天后,聚丙烯酰胺分解成丙稀酰胺失去聚合能力,污泥与建筑用砂可以顺利搅拌在一起,是一种十分良好的建筑材料,可在建筑工程中使用。

4 结语

(1)采用石灰乳软化法、曝气和常规水处理工

艺,可以有效地去除地下水中的铁、锰和硬度,处理后的水质稳定地达到《生活饮用水卫生标准》要求。

(2)采用石灰软化法处理后水中硬度达到《生活饮用水卫生标准》,但水中残留的硬度多以 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物形式存在,在煮沸水中仍有白色的沉淀物薄膜。在水中加入少量盐酸后煮沸水中不再有沉淀物产生。

(3)该净水厂生产废水全部回收处理利用。生产废水的 pH 较高,回收利用可减少石灰乳的投加量。

(4)生产废水中 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物浓度很大,如直接排放易堵塞下水道和污染接纳水体。生产废水经过处理后不但达到环境保护要求,产生的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 堆泥是一种很好的建筑材料,有回收利用的价值。

参考文献

- 1 李圭白,张杰.水质工程学.北京:中国建筑工业出版社,2005
- 2 李圭白,刘超.地下水除铁除锰.北京:中国建筑工业出版社,1989
- 3 李继震,于文举,王志军,等.曝气—石灰软化法除铁除锰.降低水的硬度和溶解性总固体含量的研究.给水排水,1999,26(4):12~13

○ 通讯处:150050 黑龙江省哈尔滨市道外区红旗大街 999 号 黑龙江工程学院材料与化学工程学院
电话:18724636756
E-mail:wxd1178@163.com
收稿日期:2014-12-10

“水十条”中工业废水成治理重点

《水污染防治行动计划》(以下简称“水十条”)已获中央审议通过,进入报批程序,将很快出台。据测算,“水十条”投资将达两万亿元。“水十条”的内容主要涉及地上水和地下水两方面。地上水部分主要从断面水质的控制和排放标准来要求。地下水主要涉及监控体系建设、污染预防。同时,我国污水处理排放标准偏低,污水处理厂提标改造需求迫切,可能促成污水处理标准提高到接近地表Ⅳ类水质。

我国的工业废水处理积弊已久,急需治理,基于综合产业结构、产业技术水平、产品全生命周期的工业污染防治将成为“水十条”的重点之一。同时,流域治理也将成为水环境治理重点。“水十条”对黑臭水体的治理提出了明确的要求。