

论述与研究

生物固锰除锰机理与生物除铁除锰技术

杨 宏¹, 李 冬¹, 张 杰¹, 陈立学², 赵英丽³

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022; 2. 中国市政工程东北设计研究院, 吉林 长春 130021; 3. 沈阳自来水公司, 辽宁 沈阳 110015)

摘 要: 在 pH 中性条件下生物接触滤层中 Mn^{2+} 的氧化是生物氧化, 滤层中以除锰菌为核心的生物群系的平衡与稳定是除锰活性的基础。生物滤层不但可以同时氧化去除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} , 而且对进入滤层前已氧化成 Fe^{3+} 的微细颗粒也有良好的截留作用。以此生物固锰除锰机制为基础开发了弱曝气、一级过滤的生物除铁除锰简缩流程, 确定了相应的设计与运行参数并指导了沈阳市开发区生物除铁除锰水厂的设计与运行。投产一年多来出水水质良好, 总铁为痕量, 锰 $< 0.05 \text{ mg/L}$ 。

关键词: 地下水; 生物固锰除锰; 铁锰同时去除; 生物滤池

中图分类号: TU991.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2003)06 - 0001 - 05

Mechanism of Biological Manganese Fixation and Removal and Biological Iron and Manganese Removal Technology from Ground Water

YANG Hong¹, LI Dong¹, ZHANG Jie¹, CHEN Li-xue², ZHAO Ying-li³

(1. School of Architectural Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China; 2. Northeast China Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130021, China; 3. Shenyang Water Supply Company, Shenyang 110015, China)

Abstract: Manganese (Mn^{2+}) oxidation in contact filter layer under neutral pH condition is the biological oxidation, the balance and stability of biome with Mn^{2+} removal organism as center in filter layer is the basis of Mn^{2+} removal activity. The bio - filter can not only result in the simultaneous removal of Fe^{2+} and Mn^{2+} , but also effectively capture the fine particles that have been oxidated to Fe^{3+} before entering the filter layer. Based on the mechanism of biological Mn^{2+} fixation and removal, simple process of weak aeration and primary filtering has been developed for biological Fe^{2+} and Mn^{2+} removal, the related design and operating parameters have been determined, and instruction has been given to the design and operation of water treatment plant with Fe^{2+} and Mn^{2+} removal in Shenyang Development Area. Since the plant was put into operation for one more year, it has achieved good effluent quality with trace amount of total iron and $Mn^{2+} < 0.05 \text{ mg/L}$.

Keywords: ground water; biological manganese fixation and removal; simultaneous removal of iron and manganese; bio - filter

基金项目: 国家科技攻关项目 (86 - 06 - 02); 吉林省科技攻关项目 (990334)

1 生物固锰除锰机理的确立

中国市政工程东北设计研究院项目组在 1987 年对微污染含铁含锰水的净化试验中,发现并提出了 Mn^{2+} 的生物氧化理论。在此后进行的长期研究发现,滤料的成熟过程基本上可分为 4 个时期:适应期(15 d),此时石英砂滤层无明显除锰效果;第一活性增长期(15 ~ 30 d),在适宜微生物代谢繁殖的条件下,滤层内细菌快速增长,除锰率不断提高;第二活性增长期(30 ~ 50 d),微生物群体趋于平衡,出水锰达标并趋于稳定;稳定期(50 d 以后),滤层完全成熟而且运行稳定,并有一定的抗冲击能力。

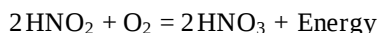
对铁、锰氧化细菌在滤池中的分布所进行的测定结果表明:随着深度的增加,细菌的数量不断减少。这可能是由于随着深度的增加,营养物质(Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、DO 等)的供应也不断减少,不利于细菌的繁殖,同时铁泥对滤层的穿透力也是有限的,深层滤砂中铁泥较少,因而细菌初期繁殖的场所也较少。

滤池中存在着显著而复杂的微生物群落,除了铁、锰氧化细菌外,其他微生物在滤料的成熟过程中也发生着变化,其中有些细菌(亚硝化菌和硝化菌)的变化对滤后水的水质有较大影响。亚硝化菌和硝化菌是两类化能自养菌,它们分别能产生如下的生化反应并从中获得能量。

亚硝化菌:



硝化菌:



由于原水中只存在 NH_4^+ ,不存在 NO_2^- ,故在培养初期亚硝化菌首先增殖并产生 NO_2^- 。随着亚硝化菌的增殖,水中 NO_2^- 浓度逐渐上升,硝化菌也开始繁殖,由于硝化菌的增殖速度落后于亚硝化菌,导致这期间的滤后水中 NO_2^- 含量上升,影响了出水水质。随着硝化菌数量的不断增加,两种细菌数量逐渐达到平衡,滤后水中的 NO_2^- 浓度开始下降,并最终降为零,于是亚硝化菌和硝化菌形成了共生关系。

1.1 生物滤料的灭活试验

成熟砂灭活试验

成熟砂对锰的去除率很高且稳定,始终保持在 85 % 以上。经高温高压灭菌的砂样,开始时出现较高的去除效果,然后就大幅度下降(从 70 % 降至 20 %);经 $HgCl_2$ 抑菌的砂样开始时去除率为 60 %,然后也出现大幅度下降(从 60 % 降至 10 %)。可见成熟锰砂表面细菌数量很大,对锰有很强的去除能力,当细菌被高温高压灭活或活性被药物抑制后,虽

然保持了暂短的除锰能力,而后去除效率大幅度降低,这说明短暂的除锰能力可能是吸附表面被再生的结果。

未成熟砂灭活试验

未成熟砂的高温高压灭菌样对锰的去除能力竟高于原砂样(未成熟砂)。成熟砂样和未成熟砂样都出现了除锰能力复活的同一现象,即高温高压灭菌后出现了暂时的较高的除锰能力,不言而喻这种除锰能力并非生化作用,而是其他原因造成的。例如经 20 mg/L 的 Mn^{2+} 溶液浸泡 60 h 的高压灭菌砂样对锰的去除率大幅度降低(全部在 10 % 以下),高压灭菌样经 Mn^{2+} 溶液浸泡后,使滤料表面饱和吸附了 Mn^{2+} ,这就证实了成熟或未成熟砂样经高温高压处理后,砂样的除锰能力是吸附表面被再生的结果。

1.2 生物滤料的活性分析

一般在成熟滤料表面的细菌 $\geq (10^5 \sim 10^6)$ 个/mL,其中至少有相同数量级的细菌具有氧化 Mn^{2+} 的能力。试验时发现,棕色的菌落无一例外都具有氧化 Mn^{2+} 的能力,而其他颜色的菌落(白色、黄色、红色)都不具有该能力,棕色物质则是锰的高价氧化物。棕色菌落的菌悬液活性见表 1。

表 1 棕色菌落的菌悬液活性

菌株编号	1	2	3	4	5
被氧化的 Mn^{2+} (mmol/d)	140	120	80	65	70

表 1 所示的结果进一步证实了形成棕色菌落的细菌具有催化氧化 Mn^{2+} 的能力。细菌的进一步纯化和活性定位正在研究之中。

2 生物同时除铁除锰的机理

在 pH 中性的自然条件下, Fe^{2+} 的去除机制是自催化氧化反应,生成的含水氧化铁是 Fe^{2+} 氧化的催化剂。 Mn^{2+} 的氧化是在锰氧化菌胞外酶的作用下进行的,只有在生物滤层中的微生物数量达到一定程度之上, Mn^{2+} 才能很好地被去除。但是地下水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 几乎是同时存在的,为探求 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在生物滤层中的氧化动态进行了模拟和生产性试验。

试验发现,大量 Fe^{2+} 都是在滤层深度的 40 cm 之内去除的,在表层 20 cm 之内去除率就达 70 %。在滤层深度的 40 cm 之下, Fe^{2+} 的去除率曲线变得较平缓。而 Mn^{2+} 大部分是在滤层深度的 20 ~ 80 cm 之内去除的,这充分说明 Mn^{2+} 的氧化滞后于

Fe^{2+} 的氧化,但绝不是待 Fe^{2+} 氧化完了才进行 Mn^{2+} 的氧化。在生物滤层中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 是分别按着自身的机制同时被氧化去除的。既然 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在生物滤层中能同时被氧化去除,那么 Fe^{2+} 的氧化与 Mn^{2+} 的氧化,或者 Fe^{2+} 的氧化与除锰菌的代谢就会有一定的关系。

在某经济开发区供水厂还进行了铁锰同时去除的生产性试验。该厂的设计规模为 $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$,普通快滤池的容积为 $2.4\text{ m} \times 3.6\text{ m} \times 3\text{ m}$,采用跌水曝气,跌水高度为 2 m ,单宽流量为 $20\text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{h})$,滤料为马山锰砂,粒径为 $0.5 \sim 1.9\text{ mm}$,滤层厚为 900 mm 。在生物滤池调试之前,该水厂已运行达半年之久,在最初的半个月除铁除锰效果均好,但此后铁的去除效果仍保持良好,而对锰几乎没有去除效果。于是按生物固锰除锰机理对生产滤池进行生物接种与培养,进行生物滤层除铁除锰试验。在生物培养初期,铁的去除率在 96% 以上,而锰的去除率仅在 10% 左右,但经一个月的精心调试,由生物培养阶段逐渐达到生物滤层的成熟阶段,滤池出水总铁稳定在 0.1 mg/L 以下,出水锰稳定在 0.05 mg/L 。铁、锰在生物滤层中都得到了很好的去除。

2.1 生物滤层与无菌滤层的除铁试验

Fe^{2+} 无论是在生物滤层中,还是在无菌滤层中的氧化都是很稳定的,尽管进水中 Fe^{2+} 含量波动很大,但滤后水中 Fe^{2+} 近于痕量。但对滤前水中含有的 Fe^{3+} 去除状况却不尽相同,生物滤池的出水总铁浓度都在 0.3 mg/L 以下,绝大多数情况下低于 0.2 mg/L ,相当部分达到 0.1 mg/L 以下,这说明原水中的 Fe^{3+} 绝大多数能被生物滤层所捕获。而在无菌滤池中,总有一部分 Fe^{3+} 穿透滤层而使出水总铁浓度偏高,在高滤速 ($V = 17.8\text{ m/h}$) 的条件下,出水总铁浓度达 $0.5 \sim 0.9\text{ mg/L}$ 。

成熟生物滤层同无菌滤层在结构和组成上存在着很大的差别。生物滤层在培养完成后,滤料表面及滤料之间的缝隙空间里存在着大量的细菌,而这些细菌同铁氧化物(胶状物质)形成了菌泥,类似于污水处理当中的菌胶团。在生物滤层当中,由这些物质填充了除滤料之外的生物层空间,具有捕捉 Fe^{3+} 的能力,这些填充物具有很好的截污能力和透过性,并且结构形式较稳定。而无菌滤层就不具备这样的特点,滤料表面形成的含水氧化铁的活性滤膜能很好地吸附水中的 Fe^{2+} ,并在其表面氧化形成

新的含水氧化铁。在无菌滤层当中形成的铁氧化物胶体对水的透过性较差,若滤层剩余空间全部让这些胶体堵塞,那么该滤层虽然有较好的截污能力,但透水性可能也几乎完全丧失,同时单纯由铁氧化物胶体所形成的絮状物结构稳定性相当差,极易在水流的剪切力作用下破碎为极小的胶体颗粒。在通常情况下,进滤层前就已经氧化成 Fe^{3+} 所形成的氧化物胶体就是这样的小胶体颗粒,极易穿透滤层的曲折空隙,随水流出而影响出水水质。

2.2 单纯含锰水的生物过滤试验

试验发现,单纯含锰水通入成熟生物滤柱中,在初始的一段时间内对锰有良好的去除效果,此时进水 Mn^{2+} 浓度约为 5 mg/L ,出水 Mn^{2+} 浓度在 0.2 mg/L 以下。但在过滤一段时间后,其除锰效果急剧下降,出水锰浓度大幅度上升,到 98 h 的出水锰浓度与进水锰浓度相同,到 108 h 的出水锰浓度竟然超过进水锰浓度,说明此时滤柱的除锰能力已经完全丧失。在 120 h 开始向单纯含锰水中加入铁,结果发现漏锰现象随着原水中铁的加入又渐渐得到了改善,到 260 h 的出水锰浓度又低于进水锰浓度,说明经培养后该滤柱的除锰能力得到了恢复。继续运行至 579 h ,锰的去除率又恢复到 63.4% ,此后滤柱对锰又恢复了稳定而高效的去除效果。从这一现象可以推断,在生物除铁除锰滤层中,铁参与了生物滤层的代谢,铁虽然在无菌存在的条件下就可以完成氧化,但在生物滤层中铁的氧化与细菌的繁殖有关,并且在维持生物滤层的生态稳定上是不可缺少的。

3 生物除铁除锰工程技术研究

生物固锰除锰理论挣脱了传统化学氧化思路的束缚,为生物除铁除锰工程技术的开发奠定了坚实的基础。

3.1 曝气溶氧的研究

传统观念认为含铁含锰的地下水在过滤之前,应尽量曝气以便散除原水中的 CO_2 和尽量多地充氧。但试验表明,在生物除铁除锰滤层中,过度的曝气不仅会产生很大的能量浪费,而且还有一定负面效应。

3.1.1 理论需氧量计算

根据化学反应关系,理论需氧量可用下式表示:

$$[\text{O}_2] = 0.143[\text{Fe}^{2+}] + 0.29[\text{Mn}^{2+}] \quad (1)$$

但为了满足化学反应速率的要求,应有一定的过剩溶解氧,所以在理论需氧量基础上乘以一个过

剩系数“ a ”。所以工程实际需氧量为:

$$[O_2] = a\{0.143[Fe^{2+}] + 0.29[Mn^{2+}]\} \quad (2)$$

从过去所做的试验数据得出,对于 18 的含铁水,除铁上限只为 30 mg/L,饱和溶解氧量为 9.17 mg/L (18),反推过剩系数为 $a = 9.17 / (0.143 \times 30) = 2.18$ 。在生物除铁除锰滤层中, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化可在 pH 值中性偏低的条件下进行,所以不求散失 CO_2 ,同时 CO_2 还是微生物繁殖代谢的碳源。生物氧化速率又几乎不受溶解氧过剩系数的影响。过剩系数 a 可取更小值,工程实际上取 1.5 足够。假设地下水含铁、锰浓度分别为 15 mg/L 和 2 mg/L,则氧化除铁、除锰的需氧量为: $[O_2] = 1.5 \{0.143[Fe^{2+}] + 0.29[Mn^{2+}]\} = 4.1$ mg/L。我国含铁含锰地下水的铁、锰浓度大多数都在 $[Fe^{2+}] = 15$ mg/L、 $[Mn^{2+}] = 2$ mg/L 之下,实际工程上各地除铁除锰水厂如采用生物机制,那么实际所需溶解氧量是很有限的。

3.1.2 曝气装置

就生物滤层除铁除锰而言,采用简单的曝气方式完全可以满足工艺要求。从实测数据来看,喷淋曝气与跌水曝气在曝气高度为 0.5~0.8 m 条件下,溶解氧值均可达到 4~5 mg/L 范围,均能满足生物除铁除锰滤层的要求。

3.2 供水系统的总体布局

含铁锰地下水从地下抽升上来之后,遇到空气 Fe^{2+} 就会氧化成 Fe^{3+} 而沉积下来。在一般情况下 Mn^{2+} 因不易氧化而以溶解态隐蔽于水中,若在原水中投加氯等预氧化剂又遇到阳光照射的机会, Mn^{2+} 也会被催化氧化成 Mn^{4+} 而沉淀,于是含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的水在输配过程中,往往形成 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 沉淀而堵塞管道,降低输水能力。为此,含铁、锰地下水供水系统应做到以下几点:

净水厂应靠近水源地,缩小含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 地下水的输送距离;

防止提升水泵吸入空气;

杜绝输配水管道负压部分的生成,以防混入空气;

禁止向含铁含锰输水管道中投入氯、高锰酸钾等预氧化剂。

3.3 水厂的工艺流程

传统的除铁除锰工艺技术能较好地去除原水中的铁,出水总铁也能达到饮水标准,但锰基本上不能去除,有的水厂仅有 10%~20% 的去除率。

传统的接触过滤除铁除锰工艺流程见图 1。

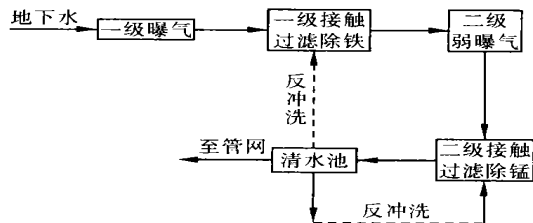


图1 传统接触过滤除铁除锰工艺流程

基于生物固锰除锰机理开发的生物除铁除锰工艺流程如图 2 所示。



图2 生物除铁除锰工艺流程

该标准流程的主要特征:

采用生物滤池。菌种的采集、接种和培养是生物除铁除锰滤池投入正常运行的关键。滤池和滤层结构适应生物的代谢和增殖。

简化二级过滤流程为一级过滤流程, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 可在同一滤层中去除。

采用跌水等弱曝气装置。该流程中曝气只是为了充氧,跌水高度和单宽流量的设定以达到 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化的当量为限。就绝大多数地区的含铁含锰地下水而言,含铁量在 20 mg/L 以下,含锰量 < 2 mg/L,溶解氧只需 4~5 mg/L 左右。过强的曝气不但徒劳耗能,同时会使更多的铁在进入滤层之前氧化成 Fe^{3+} 的微小颗粒而穿透滤层,对除铁不利。

为了使曝气水能尽快进入滤层,减少 Fe^{3+} 的生成,曝气装置应尽量靠近滤池,缩短 Fe^{2+} 的初始氧化时间。

该流程能使原水中铁和锰去除得很彻底,出厂水中锰含量可达 0.05 mg/L 以下,总铁 < 0.1 mg/L。

3.4 生物除铁除锰水厂的运行

生物滤池的接种与培养

菌种选用当地含铁含锰地下水中以锰氧化菌为主的微生物自然菌群。经纯化和扩增后接种于滤层中,然后进行动态培养。培养期采用低滤速、长过滤周期和弱反冲洗强度,以不产生滤层板结为限。

滤速

生物滤池正常运行滤速以 5~7 m/h 为限,过高的滤速会缩短工作周期,导致反冲洗频繁和生物量的流失。

反冲洗与过滤周期

生物滤层的反冲洗操作,不追求洗净滤层中和滤料表面的全部铁泥,只要求降低滤层阻力,防止滤层板结,维持过滤的正常进行。所以反冲洗强度降至 $12\sim 15\text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,比接触氧化除铁滤池为弱;生物滤池的过滤周期应在 $24\sim 72\text{ h}$ 之间,比除铁滤池的长,以保持滤层中的生物量。

4 生物除铁除锰技术的实践

沈阳市西南部张士开发区地下水含铁为 0.3 mg/L 、含锰为 $2\sim 3\text{ mg/L}$,生物除铁除锰水厂的设计规模为 $12\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,一期工程($6\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$)于2001年上半年竣工投产。滤池的单池接种泥量为 $2\,400\text{ L}$,采取低滤速、弱反冲洗强度,通过适当的控制运行,使大量与锰氧化有关的细菌进入滤池内部,进行生物滤层的人工培养。原水水质变化幅度较大,进水锰含量最低为 0.575 mg/L ,最高为 3.05 mg/L 。进水铁含量最低为 0.01 mg/L ,最高为 0.5 mg/L 。运行初期出水中锰含量严重超标,两个月以后出水锰含量已降至 0.12 mg/L ,此时滤池已经成熟但运行并不稳定,出水水质仍有小幅度的波动。三个月以后出水锰浓度 $<0.05\text{ mg/L}$,完全达标且运行稳定。2002年长期运行的滤池各月出水水质平均值见表2。

表2 2002年生物除铁除锰滤池运行数据 mg/L

月份	原水		1 [#] 滤池		2 [#] 滤池	
	T-Fe	Mn	T-Fe	Mn	T-Fe	Mn
01	0.515	1.402	0.055	0.074	痕量	0.010
02	0.082	1.532	痕量	0.046	痕量	0.010
03	0.110	1.214	痕量	0.070	痕量	0.010
04	0.064	1.631	痕量	0.081	痕量	0.007
05	0.093	0.849	痕量	0.021	痕量	0.042
06	0.167	2.375	痕量	0.079	痕量	0.022
07	0.198	1.721	痕量	0.060	痕量	0.040
08	0.082	1.683	痕量	0.055	痕量	0.028
09	0.071	1.192	痕量	0.050	痕量	0.010
10	0.058	1.337	痕量	0.050	痕量	0.021
11	0.067	1.363	痕量	0.045	痕量	0.021
12	0.074	1.123	痕量	0.046	痕量	0.014

从表2中可见,滤池总铁为痕量, $\text{Mn}^{2+}<0.05\text{ mg/L}$,远远优于国家标准。该厂出水常年良好稳定,满足了高新产业优良用水之需。完成了生物除铁除锰技术的实践,证实了生物固锰除锰理论。

5 结论

经长期科研攻关和工程实践,确立了含铁含锰水质的生物固锰除锰机理和生物除铁除锰技术。

pH中性的地下水中,溶解态 Mn^{2+} 不能通过化学接触氧化而去除,只有在生物除铁除锰滤层中、以 Mn^{2+} 的氧化菌为主的生物群系增殖并达到 $n\times 10^6$ 个/ mL 湿砂以上的数量时,在除锰菌体外酶的催化作用下,才能氧化成 Mn^{4+} 并被截留于滤层中或沉积粘附到滤料表面而去除。

在生物滤层的滤料表面存在着一个复杂的微生物群落,其中有大量的具有对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化能力的细菌。这个复杂的微生物群落的存在与稳定,对于滤料除锰活性是至关重要的,它需要各种运行条件来维系。

水中 Fe^{2+} 虽然很容易为溶解氧所氧化,但在生物滤层中有大量锰氧化菌存在的条件下,铁参与了锰氧化菌的代谢。所以 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 可以在同一生物滤层中同时被去除。同时,生物滤层对进入滤层前已氧化成 Fe^{3+} 的胶体颗粒也有很好的截留作用。

Fe^{2+} 是维系生物滤层中微生物群系平衡与稳定的不可缺少的重要因素。若只含锰不含铁的原水长期进入生物滤层,就会破坏生物群系的平衡,滤层的除锰活性也就随之削弱而最终丧失。

弱曝气生物接触过滤应确立为生物除铁除锰水厂的标准流程。该流程简洁,节省了二级曝气池和二级滤池,并获得同时去除铁、锰的良好效果。

除铁除锰水厂在运行中采用适当的运行参数维持生物滤层中微生物的平衡与稳定是保证出水水质的关键因素。

参考文献:

[1] 李圭白,刘超.地下水除铁除锰(第2版)[M].北京:中国建筑工业出版社,1989.
[2] Seppanen H T. Experience of biological iron and manganese removal in finland[J].JIWEM,1992,6:333-341.
[3] Vanddenabeele J,D de Beer. Manganese oxidation by microbial consortia from sand filters[J]. Micro Ecol,1992,24:91-108.

作者简介:杨宏(1963-),男,吉林双阳人,教授,研究方向为水环境恢复工程。

电话:(010)67392579
E-mail:yhyanke@163.com
收稿日期:2003-04-04