

除铁除锰生物滤层内铁的氧化去除机制探讨

李 冬^{1,2}, 张 杰³, 王洪涛¹, 张艳萍⁴

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn; 2. 北京工业大学 水质科学与水环境恢复重点实验室, 北京 100022; 3. 哈尔滨工业大学 市政环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 4. 北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘 要: 通过实验室的模拟滤柱实验说明了弱曝气条件下, 空气接触氧化除铁的极限浓度为 22~23 mg/L。成熟生物滤层内铁、锰氧化细菌的营养需求研究表明: 滤层内生存的铁、锰氧化细菌属贫营养细菌, 对铁的营养需求极低, 但对锰的需求量很大。因此, 可以推断, 成熟生物滤层内, 极少部分铁发生的是生物氧化而大部分铁仍是通过化学氧化而去除的。

关键词: 铁; 锰; 生物滤层; 化学氧化; 生物氧化

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2007)08-1323-04

Study on the mechanism of Fe^{2+} oxidation and removal in the biological filter for iron and manganese removal

LIDong^{1,2}, ZHANG Jie³, WANG Hong-tao¹, ZHANG Yan-ping⁴

(1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Lab of Water Quality Science and Water Environment Recovery, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. College of Chemical and Environment Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing, 100037, China)

Abstract: It is worthy to discuss the mechanism of iron oxidation in the biological filter with DO since the iron oxidation happens easily. The limit concentration of Fe^{2+} is 22~23 mg/L that can be removed by air contact-oxidation under weak aeration. The research on need for the Fe^{2+} and Mn^{2+} nutrient for the iron and manganese oxidizing bacteria showed that most of them belonged to the poor nutrient bacteria in the filter. The quantity of Fe^{2+} that need is very little in culture and mature periods. The quantity of Mn^{2+} that need is much. These proved that most of the Fe^{2+} was removed by chemical oxidation and only a small quantity of it was removed by biological oxidation in the biological filter.

Key words: iron; manganese; biological filter; chemical oxidation; biological oxidation

传统除铁除锰技术对于原水中 Fe^{2+} 的去除卓有成效, 但对于原水中的锰和进入滤层前就氧化生成的 Fe^{3+} 微小胶体颗粒的去除效果极差, 因而影响了滤池的出水水质^[1]。相比之下, 生物除

铁除锰工艺取得了巨大的飞越, 不但对锰的去除很彻底, 而且生物滤层对 Fe^{3+} 微小胶体颗粒也有很好的吸附与网捕作用。这充分说明, 生物滤层对进入滤层的不同形态的铁的去除更彻底。这是由于在生物滤层中 Fe^{2+} 不但参与了铁、锰氧化细菌的代谢, 还是维持滤层生态稳定不可缺少的因素^[2-6]。由于铁易于被溶解氧所氧化, 因此, 生物滤层中铁的氧化除了细菌的作用外, 化学氧化的作用也是存在的。因此, 生物除铁除锰滤层在一定的运行工况下, 铁的化学氧化去除与生物氧化去

收稿日期: 2005-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50578001); 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z308); 中国博士后科学基金资助项目(2005038348); 北京市水质科学与水环境恢复重点实验室开放基金资助项目。

作者简介: 李 冬(1976—), 女, 博士, 副研究员;

张 杰(1938—), 男, 博士, 教授, 中国工程院院士。

除的关系如何是值得深入探讨的. 这将有助于铁、锰氧化细菌生理研究和生物除铁除锰工程应用技术的进步.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置采用有机玻璃滤柱模拟实际生产中的滤池. 滤柱直径 $DN = 250\text{ mm}$, 高 $H = 3000\text{ mm}$, 以粒径 $d = 0.8 \sim 1.2\text{ mm}$ 的石英砂为滤料, 滤层厚 1100 mm . 以粒径 $d = 1 \sim 2\text{ mm}$ 的卵石为垫层, 垫层厚 300 mm . 以喷淋曝气代替跌水弱曝气. 试验装置如图 1 所示.

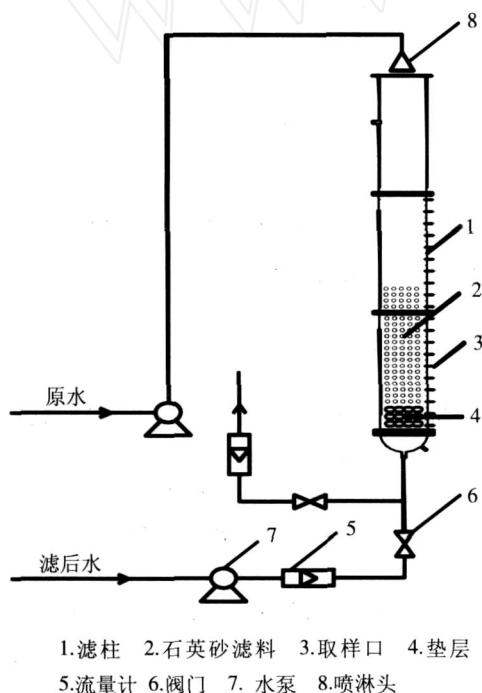


图 1 试验装置示意图

1.2 试验水质和运行参数

空气接触氧化除铁试验原水为人工配制的含铁水. 采用空气接触氧化除铁工艺, 含铁水经喷淋曝气后, 溶解氧浓度控制在 $4 \sim 5\text{ mg/L}$, 滤速 8 m/h , 每 24 h 改变进水铁的浓度并相应地取滤柱进出水水样检测其中铁的含量, 分析不同进水铁浓度条件下, 铁的去除量变化.

生物滤柱的试验原水为天然的含铁含锰地下水, 原水含铁量平均为 $0.03 \sim 0.3\text{ mg/L}$, 含锰量平均为 $2 \sim 3\text{ mg/L}$, 是典型的微铁高锰地下水. 培养阶段滤速为 $1 \sim 2\text{ m/h}$, 反冲洗强度 $11 \sim 12\text{ L/(s} \cdot \text{m}^2)$, 反冲洗历时 4 min , 工作周期 96 h 经喷淋曝气后水中的溶解氧约为 $4 \sim 5\text{ mg/L}$, 成熟后以滤速 5 m/h 运行, 工作周期为 24 h .

试验中分析项目主要有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 DO 、 Fe^{3+} 等均采用国家标准分析方法^[7].

2 结果与讨论

2.1 弱曝气条件下 ($\text{DO} = 4 \sim 5\text{ mg/L}$) 空气接触氧化除铁极限试验

利用无菌石英砂滤柱进行空气接触氧化除铁极限试验, 试验共进行了 73 d , 结果如图 2 所示. 由图中曲线可知, 随着进水铁浓度的升高, 起初无菌滤柱空气接触氧化除铁能力并无变化, 在进水铁质量浓度达到 22.78 mg/L 以前, 出水铁质量均为痕量, 铁的去除率几乎全部为 100% . 但当进水铁浓度升高到 22.78 mg/L 时, 出水铁浓度从痕量急剧升高到 2.98 mg/L , 若以进、出水中铁的浓度变化表示滤层的除铁能力, 则此时对应的铁的去除量为 19.8 mg/L , 铁的去除率由 100% 下降到 87.4% . 此后继续增加进水铁浓度, 出水铁的浓度亦不断上升. 当进水铁的浓度达到 48 mg/L 时, 出水铁浓度为 25.17 mg/L , 此时对应的铁的去除量为 22.83 mg/L , 铁的去除率降低到 46.89% . 若继续提高进水铁的浓度, 出水铁含量仍继续上升, 去除率也会降低到更低的水平. 但可以发现, 随着进水铁浓度的升高, 尽管去除率不断下降, 但铁的去除量却相对稳定, 始终维持在 $22 \sim 23\text{ mg/L}$ 之间. 若以进水铁浓度为横坐标, 以出水铁浓度为纵坐标绘制相关曲线可以得到图 3.

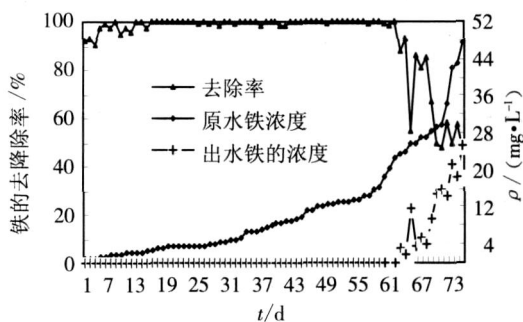


图 2 空气接触氧化除铁的极限浓度

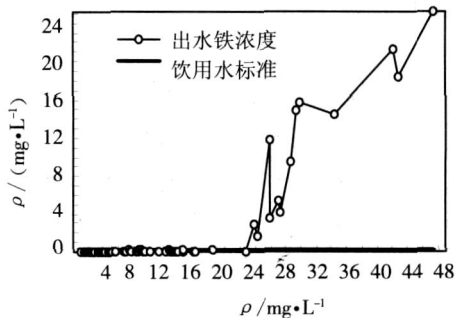


图 3 空气接触氧化除铁的极限浓度

图中黑色实线是国家饮用水标准中规定的铁的允许含量 (0.3 mg/L)^[7]. 该实线与图中曲线的交点就是弱曝气接触氧化除铁工艺进水中铁浓度

的极限值.可以清楚地看出,进水铁质量浓度在 22~23 mg/L 以下,采用空气接触氧化除铁工艺,在弱曝气条件下出水铁也能达到饮用水水质标准的要求.因此可以确定,在 原水经弱曝气,溶解氧达 4~5 mg/L 的条件下,空气接触氧化除铁工艺进水铁质量浓度负荷极限约为 22~23 mg/L.

2.2 极端营养条件下生物滤柱对铁的营养需求

1) 培养期内铁、锰氧化细菌对铁的营养需求

在以下的实验中仅以除锰能力为衡量标准来讨论滤层的性能而不涉及对铁的去除效果.培养阶段进水锰平均为 2 mg/L,进水中铁质量浓度均在 0.1 mg/L 以下,前 26 d 进水铁的平均为 0.095 mg/L,此后又降低为 0.037 mg/L.连续取样分析出水中锰的含量,通过滤层除锰活性的变化来讨论铁的最低营养极限.试验结果见图 4

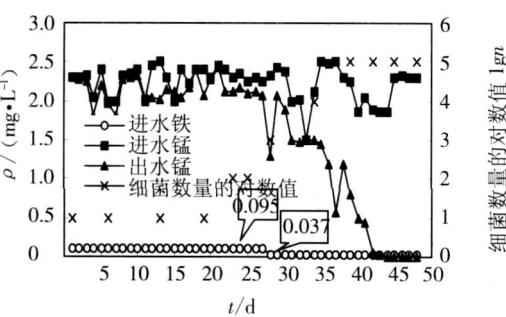


图 4 培养期生物滤柱对铁的营养需求

从图中曲线可见,整个实验过程中生物滤层进水铁的浓度始终很低,开始的 26 d 内平均总铁质量浓度为 0.095 mg/L,已经远远低于国家饮用水标准规定的铁的浓度 (0.3 mg/L).但从图中出水锰浓度曲线可以看出,在最初的 20 d 内,生物滤层对锰的去除效果并不明显,出水锰浓度与进水锰浓度相当.根据微生物的生长曲线可以判断出,此时滤层内微生物的生长应是处于适应期与第一活性增长期.但 20 d 以后,出水锰浓度开始逐渐降低,滤层出现除锰能力.从第 28 d 开始,尽管滤层进水总铁的浓度降低至 0.037 mg/L,但对滤层出水的检测结果表明,滤层的成熟并未受到任何不利的影响.由图中曲线可见,滤层出水锰浓度不断减少,锰的去除量仍在增加,可以判断此时滤层内微生物的生长已处于第二活性增长期,所以滤层内细菌增长繁殖迅速,细菌数量的迅速增殖导致除锰率相应地提高.反映在图中的出水锰浓度曲线呈现下降的趋势,最终出水锰浓度达到饮用水标准而且很快趋于痕量,在此后的连续运转中滤柱的出水水质也相当稳定.由此可见,即使进水总铁质量浓度为 0.037 mg/L,生物滤层仍能顺利地完 成培养任务而臻于成熟.虽然已经证明

铁是生物滤层不可缺少的营养元素^[1],但该实验充分说明,生物滤层中的铁、锰氧化细菌对进水中 Fe^{2+} 的营养需求并不高.在滤柱培养阶段后期,当进水总铁质量浓度由 0.095 mg/L 锐减到 0.037 mg/L,事实上,由于 Fe^{2+} 遇到空气极易被氧化成 Fe^{3+} ,进水中 Fe^{2+} 的质量浓度比 0.037 mg/L 还要小,但从滤柱成熟过程曲线可以看出,此时滤层的成熟过程并未受到进水铁浓度剧减而产生的不利影响,除锰效果依然显著地提高,最后顺利地实现了出水锰浓度为痕量的目标.由此可见,生物滤层对进水铁的营养需求范围很宽.滤层中微量的 Fe^{2+} 就能维持铁、锰氧化细菌的正常生理代谢.不难发现,生物除铁除锰滤层培养至成熟的阶段同时也是滤层内铁、锰氧化细菌数量递增的阶段,这一阶段滤层内铁、锰氧化细菌的数量变化很大,而当滤层成熟后,铁、锰氧化细菌的数量将达到最大,而且将维持恒定.实际上,滤层内铁、锰氧化细菌的数量无时无刻不在变化,只是其变化的结果是呈现出一种动态的平衡.

上述试验说明了,生物滤柱在培养期对铁的营养需求很低,进水中微量的铁 (0.037 mg/L) 就能满足细菌对铁的营养需求.

2) 成熟生物滤柱内铁、锰氧化细菌对铁的营养需求

上述培养成熟的生物滤柱在稳定运行一段时间后,逐渐将滤速提高到 5 m/h,反冲洗强度 12 L/(s·m²),反冲洗历时 5 min,工作周期 96 h 在保持进水 Fe^{2+} 的质量浓度为 0.037 mg/L 的条件下连续运行一个月,检测出水中锰的浓度变化,其结果见图 5.

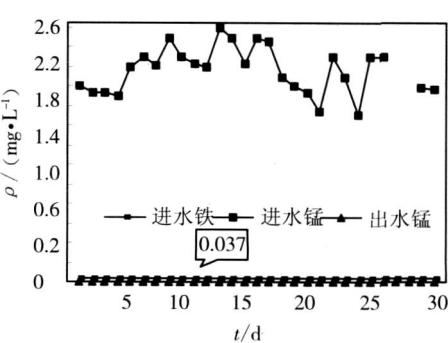


图 5 稳定运行期生物滤柱对铁的营养需求

图 5 的检测结果表明,当进水总铁浓度维持在 0.037 mg/L,在一个月的连续运行中滤柱出水锰浓度始终为痕量,成熟生物滤层的稳定性与除锰能力丝毫未受到影响,微铁条件下成熟生物滤柱的稳定运行试验结果表明,尽管进水总铁质量浓度为 0.037 mg/L,生物除铁除锰滤层在正常快

滤池的滤速下仍能保证生物滤层对锰稳定高效的去除. 同时也说明, 即使在滤层成熟稳定运行后生物滤层内的铁、锰氧化细菌数量达到最大时, 对铁的营养需求也是极其有限的, 进水中 0.037 mg/L 的铁仍是充足的.

既然在弱曝气条件下, 空气接触氧化除铁工艺能负荷的进水中铁的浓度极限为 $22 \sim 23 \text{ mg/L}$, 而且生物除铁除锰滤层内的铁、锰氧化细菌对进水铁的营养需求极低. 那么由此可以推知, 生物除铁除锰滤层中, 可能只有极少部分的铁参与了生物氧化, 而大部分的铁仍是通过化学氧化而去除的.

2.3 生物滤层内铁、锰氧化细菌对铁、锰营养的利用

在生物滤柱已经成熟, 但尚未稳定运行之时, 保持滤柱进水铁质量浓度约为 0.5 mg/L , 进水锰质量浓度约为 1 mg/L , 并以滤速 5 m/h , 反冲洗强度 $11 \text{ L/(m}^2)$, 反冲洗时间 3 min , 滤层工作周期 48 h 的参数运行. 运行的过程中, 偶然由于锰的计量泵出现故障, 而导致进水中锰的含量为 0, 在这种状态下滤柱连续运行 12 h 后计量泵才恢复正常工作. 运行 5 h 后经检测滤柱进水中锰为 1.84 mg/L , 出水中锰的含量出人意料地降低为痕量. 随后多次在运行稳定的过程中有意识地将进水锰质量浓度控制在 0 mg/L 运行十几小时, 再恢复进水锰浓度, 经过几个小时的运行后通过对滤后水样的检测, 得到了相同的试验现象. 计量泵故障前后滤柱的进出水水质见图 6.

从图中可以看出, 计量泵在故障以前, 滤柱的进水锰质量浓度维持在 0.9 mg/L 左右, 而滤柱的出水锰质量浓度维持在 0.2 mg/L 以下, 其除锰量在 0.7 mg/L 左右波动, 但波动范围很小, 此时滤速 5 m/h 由于泵故障导致进水锰为 0, 在这种条件下运行 12 h 后, 恢复计量泵的正常工作并将进水锰的含量突然提高 1.84 mg/L , 运行 5 h 后发现此时滤柱出水锰为 0. 滤柱的除锰量突然由 0.7 mg/L 升高到 1.84 mg/L . 分析产生这种现象的原因可能是由于外界环境条件的急剧改变会引起细菌自身代谢功能的巨大变化所导致的. 这在其他领域已得到充分的证实. 该现象表明, 生物滤层内

铁、锰氧化细菌对铁、锰营养的摄入是不平衡的. 由于细菌对锰的营养需求量较高, 在进水锰质量浓度为 0, 铁为 0.5 mg/L 的条件下, 尽管铁的营养是充分的, 但滤层内总的营养供应不足, 因而细菌一直处于锰营养缺乏的“锰饥饿”状态. 故在锰浓度恢复后, 细菌大量摄入锰, 结果导致滤柱出水锰浓度为痕量. 这就再一次说明铁、锰氧化细菌对锰的摄入量远远大于对铁的摄入量. 因此, 又可以推断, 除铁除锰生物滤层内铁、锰氧化细菌对除锰的决定性作用, 而相比之下对除铁的作用则稍有逊色.

3 结 论

本文试验说明, 铁虽然参与了铁、锰氧化细菌的代谢, 但生物滤层中铁、锰氧化细菌对进水铁的需求量极低, 除铁除锰生物滤层内大部分铁仍是通过化学氧化而去除的.

参考文献:

- [1] 张 杰, 戴镇生. 地下水除铁除锰现代观 [J]. 给水排水, 1996, 22(10): 13 - 16
- [2] 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
- [3] 张 杰, 杨 宏, 李 冬. 生物滤层中 Fe^{2+} 的作用及对除锰的影响 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(9): 14 - 16
- [4] 李 冬. 地下水中铁锰离子在同一生物滤层中去除的试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. 2001
- [5] DONG L, YANG, H, WANG, ZHEN B, *et al* Operational performance of biological treatment plant for iron and manganese removal [J]. Journal of Water Supply: Research & Technology - AQUA. 2005, 54(1): 15 - 24
- [6] L ID, ZHANG J, WANG H T. Application of biological process to treat the groundwater with high concentration of iron and manganese [J]. Journal of Water Supply: Research & Technology - AQUA. 2006, 55(6): 15 - 24
- [7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988

(编辑 张 红)