

地下水除铁除锰机理与技术的变革*

张杰¹ 李冬^{1**} 陈立学² 杨宏¹

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, 长春 130021

摘要 除铁除锰滤层中 Mn^{2+} 的氧化是生物化学氧化, 培养成熟的生物滤层中存在大量的铁、锰氧化细菌, 它们对于铁、锰的去除起到了重要作用. 以铁、锰氧化细菌为核心的生态系统的平衡和稳定对于滤层的除锰活性至关重要. 通过简单的一级曝气、一级过滤可以同时深度地去除 Fe^{2+} , Mn^{2+} . 以此理论指导的除铁除锰水厂取得了预想的成果. 出厂水水质稳定, 总铁为痕量, 锰质量浓度小于 0.05 mg/L.

关键词 地下水 生物固锰除锰 铁锰同时去除

铁、锰在自然界分布广泛, 长期饮用铁、锰超标的水会对人体产生慢性中毒. 而且, 过量的锰还会损害人类的中枢神经系统^[1]. 我国饮用水标准规定: 铁的允许质量浓度 ρ_{Fe} 为 0.3 mg/L, 锰的允许质量浓度 ρ_{Mn} 为 0.1 mg/L^[2,3]. 在中性条件下, 铁可以被空气氧化, 锰却不能, 只有在强氧化剂存在的条件下, 锰才能被氧化^[4,5]. 一个世纪以来, 人们围绕着铁、锰的去除进行了不断的探索, 积累了丰富的经验^[6-8]. 早期的水厂大多采用传统的处理工艺, 即: (1) 曝气+过滤; (2) 氯氧化+过滤; (3) 高锰酸钾氧化+锰砂过滤^[9]. 然而美国只有 50%—60% 的除铁除锰水厂处理水达到使用标准^[10]. 这些水厂大都采用复杂的工艺流程, 即: 两级曝气+两级过滤, 除铁与除锰分别在两个滤池中完成^[9], 其基建费和运行费都相当高. 锰的去除机制一直被认为是 MnO_2 的自催化氧化作用. 在接触过滤除铁滤池中, 偶然发现有良好的除锰效果, 这引起了人们的关注. 通过对滤料微生物学分析得知滤料表面存在着大量的微生物. 因此有人认为, 锰的去除与微生物之间存在某种关系^[11,12]. 本文通过大量试验, 对除锰机制进行了深入的分析, 论证了生物固锰除锰理论, 推荐了最优化的工艺流程, 并介绍了生物除铁除锰水厂的生产运行实例.

1 材料与方法

1.1 除锰滤池中生物量与 Mn^{2+} 的氧化去除效率的研究

1.1.1 原水水质 试验用水取自辽宁省抚顺某一水厂, 原水水质见表 1. 铁、锰的检测分别用邻菲罗啉分光光度法和甲醛脲分光光度法^[13]. 在检测之前水样均用硝酸酸化使 $pH < 2$. 铁、锰的检测质量浓度极限分别为 0.03 和 0.01 mg/L. 试验中总铁的定义为溶解性铁与悬浮铁之和. 利用孔径为 $0.22 \mu m$ (MnO_2 颗粒的直径约为 $0.45 \mu m$) 的微孔滤膜对水样进行过滤后再检测 Mn^{2+} 的含量.

表 1 原水水质

| 检测项目 | 检测结果 | 检测项目 | 检测结果 |
|-----------------------------|--------|------------------------------|-------|
| 水温/ $^{\circ}C$ | 9.00 | $NH_4^+-N/(mg \cdot L^{-1})$ | 0.2 |
| pH | 6.9 | $NO_2^- -N$ | 未检出 |
| 色度 | 10.00 | $NO_3^- -N$ | 未检出 |
| 浑浊度/度 | 40.00 | $CO_2/(mg \cdot L^{-1})$ | 28.34 |
| $Ca/(mg \cdot L^{-1})$ | 42.69 | $SiO_2/(mg \cdot L^{-1})$ | 20.00 |
| $Mg/(mg \cdot L^{-1})$ | 7.82 | 耗氧量/ $(mg \cdot L^{-1})$ | 0.56 |
| $Fe/(mg \cdot L^{-1})$ | 8.00 | 总硬度/ $(mg \cdot L^{-1})$ | 77.70 |
| $Mn/(mg \cdot L^{-1})$ | 1.4 | 溶解氧/ $(mg \cdot L^{-1})$ | 0.9 |
| $HCO_3^-/(mg \cdot L^{-1})$ | 139.61 | | |

2004-07-02 收稿, 2004-08-16 收修改稿

* “八五”“九五” 国家科技攻关课题和吉林省科技攻关项目(批准号: 990334)

** 通讯作者, E-mail: lidongzi@emails.bjut.edu.cn; li_dongzi@sina.com.cn

1.1.2 试验装置 用有机玻璃滤柱模拟实际水厂的滤池。滤柱高 3000 mm, 内径为 100 mm, 分别装入石英砂和锰砂, 粒径为 0.6—1.2 mm, 滤层厚 1200 mm。试验流程原理见图 1。在滤柱运转的最初几天内, 每天向柱中接种由该水厂铁泥中提取并经扩增培养以铁、锰氧化细菌为主的菌群。最初一个月内, 滤速由 2.5 m/h 渐增至 15 m/h, 每 24 h 仅冲洗一次, 历时 8 min, 强度由 8 L/(s·m²) 渐增至 15 L/(s·m²)。每天测定并记录滤速等运行参数, 分析出水水质。

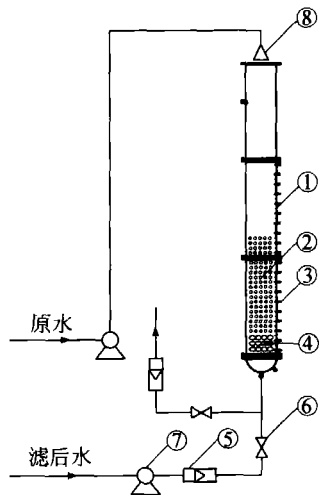


图1 实验流程原理图

1. 滤柱; 2. 锰砂滤料; 3. 取样口; 4. 垫层;
5. 流量计; 6. 阀门; 7. 反冲洗水泵; 8. 喷淋头

1.1.3 细胞培养和细菌计数 培养基: 2.0 g 柠檬酸铁铵, 0.5 g K₂HPO₄, 0.5 g MgSO₄·7H₂O, 0.5 g NaNO₃, 0.2 g CaCl₂ 和 1000 mL H₂O, pH: 6.8—7.2。

将培养基倒入试管($\phi=1.7$ cm, $l=17$ cm), 用密封膜封好, 在 121℃ 灭菌 20 min, 用已灭菌的量筒从滤层不同深度取砂样 5 mL 与无菌蒸馏水混合, 分别取 1 mL 混合液作系列稀释(每个砂样作 3 个平行样), 将稀释样接种到培养基中在 27℃ 培养 14 d, 用 MPN(maximum potable number) 法对细菌计数。

1.2 滤料的灭活试验

1.2.1 成熟滤料灭活试验 用两种试验柱(模拟柱和小玻璃柱), 模拟柱规格同前, 小玻璃柱高

600 mm, 滤层厚 300 mm, 垫层厚 50 mm。试验用原水水质如表 1。滤柱培养成熟后, 即滤速提高到 13 m/h, 出水锰仍为痕量时, 从模拟柱上部 300 mm 处取出成熟砂样分别制成下列试样: (i) 成熟砂原样(未经任何处理); (ii) 成熟砂高压灭菌样(取成熟砂样, 利用高压灭菌锅在 121℃ 高压灭菌 20 min, 取出后用滤后水冲洗); (iii) 成熟砂抑制样(取成熟砂样, 用质量浓度为 5.52 mg/L 的 HgCl₂ 溶液浸泡 72 h, 以达到抑制细菌的作用)。

1.2.2 未成熟滤料灭活试验 试验装置、原水水质同上, 模拟柱装入马山锰砂进行接种培养, 在滤柱尚未培养成熟, 但在对 Mn²⁺ 有了一定的去除能力之际, 从滤层上部 300 mm 处取砂样制成下列试样: (i) 未成熟砂原样(未经任何处理); (ii) 未成熟砂高压灭菌样(取未成熟砂样, 利用高压灭菌锅在 121℃ 高压灭菌 20 min, 取出后用滤后水冲洗); (iii) 未成熟砂高压灭菌后经 Mn²⁺ 溶液浸泡样(用质量浓度为 20 mg/L 的 MnSO₄ 溶液浸泡 60 h)。

分别将上述 6 种砂样装入小玻璃试验柱内, 通曝气后的原水, 以滤速 1.2 m/h 连续运转, 定时用滤后水反冲洗, 及冲洗历时 3 min。

1.3 生物滤层中 Fe²⁺, Mn²⁺ 氧化还原动态研究

1.3.1 铁锰同时去除的模拟柱试验 模拟柱、原水水质和分析方法同 1.1.2。锰砂滤柱经过生物接种达到成熟, 在系统运行稳定后, 向原含铁含锰地下水中加入适量 Mn²⁺, 以提高原水中 Mn²⁺ 的质量浓度, 曝气后以 12.6 m/h 的滤速通入滤柱中, 测定进水和滤层不同深度的过滤水水质。

1.3.2 生物滤层与无菌滤层的除铁试验 有机玻璃柱两根, 直径 100 mm, 高 2000 mm。分别填装成熟锰砂滤料和无菌锰砂生料, 滤层厚 1200 mm。

在已经去除铁、锰的地下水加入 FeSO₄ 溶液, 配成一定质量浓度的单纯含铁不含锰的试验用原水, 经跌水曝气后分别进入成熟生物滤柱和无菌滤柱以滤速 17.8 m/h 进行过滤, 运行两周后, 测定进、出水中铁锰的质量浓度。

1.3.3 单纯含锰水的生物滤层过滤实验 滤柱同 1.1.2。向成熟滤柱中通入单纯含锰而不含铁的原

水, 连续运行 120 h 后向原水中注入 Fe^{2+} 并继续运行一段时间后, 测定滤后水中铁、锰的质量浓度。

2 实验结果与分析

2.1 除锰滤池中生物量与 Mn^{2+} 氧化去除效率的研究

滤柱经接种培养和连续运行, 其结果如图 2 所示。

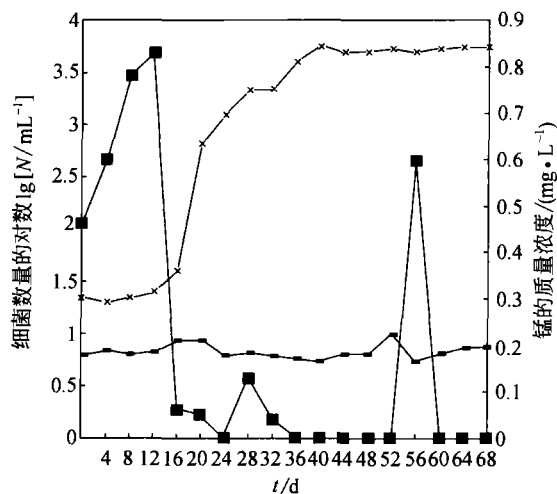


图 2 石英砂柱成熟情况

—●—原水锰 —×—反冲水中细菌数量的对数 —■—滤后水锰

2.1.1 微生物的增殖与除锰效果 从图 2 中曲线可以看出, 反冲洗水中细菌的对数增长期是 15—30 d, 正好与滤层除锰活性快速增长、滤后水含锰量急剧下降到痕量的时期相对应。

反冲洗水中的细菌, 并不是固定在滤砂上, 而是吸附或包埋在由滤砂所截留的铁泥(铁的氧化物、氢氧化物等形成的铁锈色粘泥)中的。因此滤柱最初的活性增长不是来源于滤砂表面细菌的增长, 而是铁泥中细菌的增长。此时尚不能认为滤柱已成熟, 滤柱还需要一段时间使细菌固定在滤砂上。因此滤柱的成熟过程可以分为 4 个时期即^[14]: 适应期(0—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。

2.1.2 铁、锰氧化细菌在滤柱中的分布 图 3 表明了锰砂柱不同深度的滤砂上附着的细菌的数量。可以看出, 随着深度的增加, 细菌的数量不断减小。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, 同时铁泥对滤柱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。

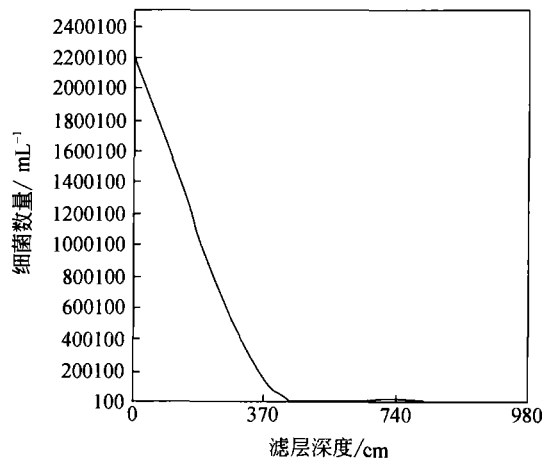


图 3 锰砂柱细菌数量的纵向分布

2.2 滤料灭活试验

2.2.1 成熟砂灭活试验 成熟砂原样、高压灭菌样、 $HgCl_2$ 抑制样 3 种滤料的小玻璃柱进、出水中锰质量浓度及去除率曲线见图 4(a)。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是吸附表面被再生的结果。

2.2.2 未成熟砂灭活试验 未成熟砂原样、高压灭菌样、高压灭菌后 Mn^{2+} 溶液浸泡样 3 种滤料的小玻璃滤柱进出水中 Mn^{2+} 质量浓度和其去除率曲线见图 4(b)。可见, 未成熟砂的高温高压灭菌样对锰的去除能力高于(未成熟砂)原砂样。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。而经质量浓度为 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

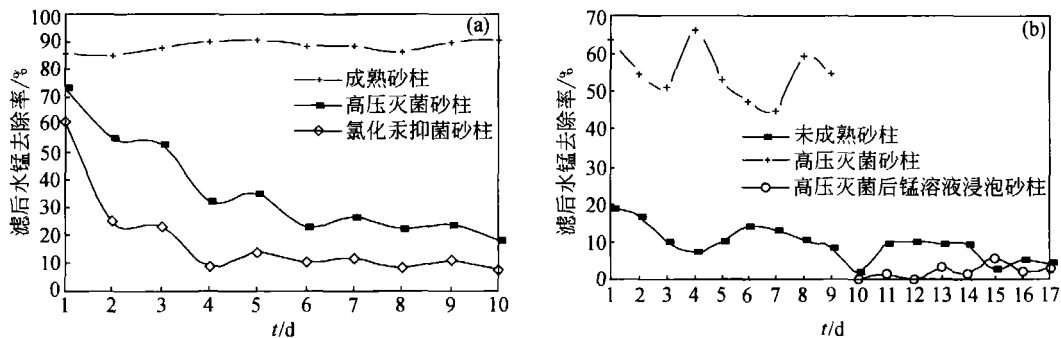


图4 成熟滤料未成熟滤料灭菌试验

(a) 成熟滤料灭菌; (b) 未成熟滤料灭菌

10%以下. 说明滤料表面饱和了 Mn^{2+} , 丧失了除锰能力. 这就再次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^[15,16].

2.3 生物滤层中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 氧化还原动态研究

2.3.1 铁锰同时去除的模拟柱试验 连续 36 d 沿滤层不同深度的滤后水中铁、锰质量浓度和去除率的平均值分别见图 5. 图中充分说明 Mn^{2+} 的氧化迟后于 Fe^{2+} 的氧化, 但绝不是 Fe^{2+} 氧化完了才进行 Mn^{2+} 的氧化. 生物滤层中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 是分别按着各自的机制同时被氧化去除的.

2.3.2 生物滤层与无菌滤层的除铁试验 分析图 6 可知, 成熟生物滤层同无菌滤层在结构和组成上存在很大差别. 成熟生物滤层在滤料表面及滤料之间的缝隙里存在大量细菌, 这些细菌同铁氧化物胶状物质形成了实际的菌泥, 类似于污水处理中的菌胶团. 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, 此外还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, 在无菌滤层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被这些胶体堵塞, 该滤层虽有较好的截污能力, 但滤层的透水性可能会完全丧失, 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. 通常, 原水在进滤层前所形成的氧化物胶体就是这样的小胶体颗粒, 他们极易穿透滤层的曲折空隙随水流流出而影响出水水质, 所以出现上述实验现象^[16].

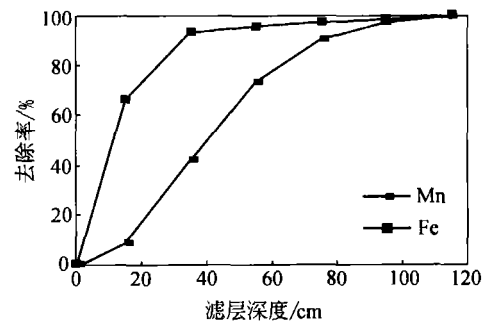


图5 滤柱不同深度铁锰去除率

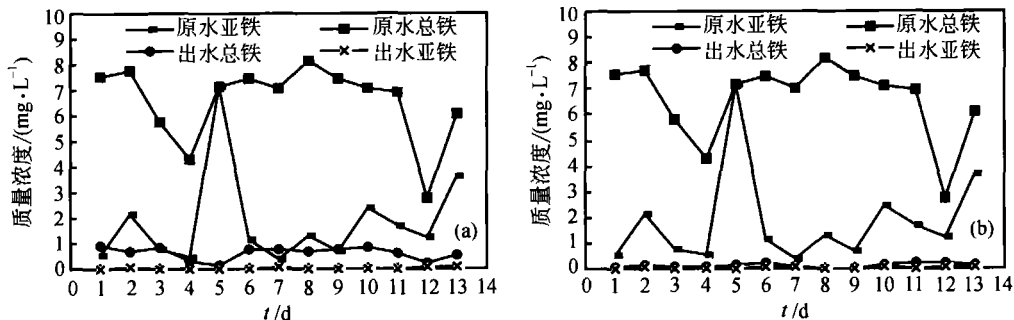


图6 无菌滤柱和生物滤柱单铁过滤

(a) 无菌滤柱单铁过滤; (b) 生物滤柱单铁过滤

2.3.3 单纯含锰水的生物滤层过滤实验 试验共进行627h,铁、锰的去除情况见图7.从图中现象可以推断,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.

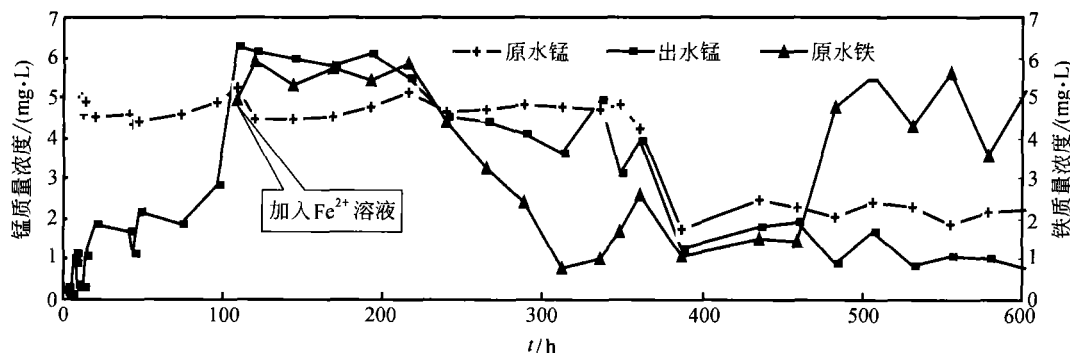


图7 Fe²⁺对成熟锰砂滤柱除锰效果的影响

3 生物除铁除锰水厂的生产性试验

3.1 生产实验系统与实验方法

某经济开发区供水厂的设计规模为3000 m³/d,普通快滤池(L=2.4 m, W=3.6 m, H=3 m),采用跌水曝气,跌水高度为2 m,单宽流量为20 m³/(m·h),滤料为马山锰砂,粒径为0.5—1.2 mm,滤层厚900 mm,工艺流程见图8.

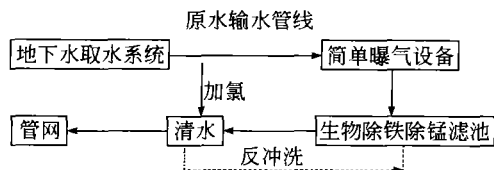


图8 生物除铁除锰成套系统工艺流程图

按生物滤池调试之前,该水厂已运行半年,在最初的半个月除铁除锰效果均好,但此后铁的去 除保持良好,而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并长期监测进出水水质,水质分析方法同前.

3.2 运行效果

从接种培养至滤池成熟阶段的检测结果见图9.滤池成熟后出水铁锰含量均优于国家饮用水水质标准.以实践证明了生物除铁除锰技术的优越性.

4 结论

多年的科研攻关和工程实践,确立了生物固锰

除锰机理和生物除铁除锰技术.

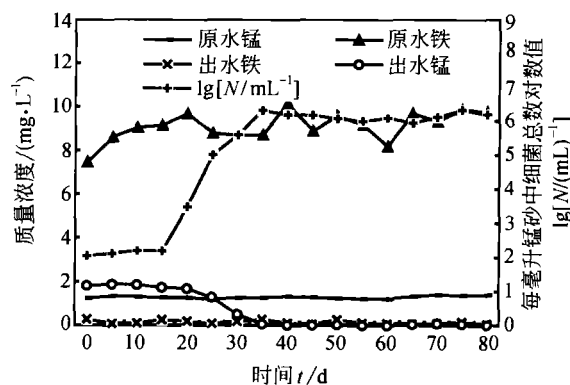


图9 生产滤池的成熟

(1) 中性地下水中的Mn²⁺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铁、锰氧化细菌为主的生物群系增殖并且数量达到n×10⁶个/(mL滤砂)以上时,在除锰菌体外酶的催化作用下,才能氧化成Mn(IV)截留于滤层中或沉积粘附到滤料表面而去除.

(2) 在生物滤层的滤料表面存在一个复杂的微生物群落,其中有大量的铁、锰氧化细菌,这个复杂的微生物群落的存在与稳定对于滤层除锰活性是至关重要的.它需要各种运行条件来维系.除铁除锰水厂在运行中采用适当的运行参数来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.

(3) 生物滤层中,铁参与了铁、锰氧化细菌的

代谢. 而且是维系生物滤层中微生物群系平衡与稳定的不可缺少的至关重要因素. 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. 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.

(4) 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, 节省了二次曝气池和二级滤池, 并获得同时深度去除铁、锰和氨氮的良好效果.

参 考 文 献

- 1 高井雄. 用水の除鉄・除マンガン処理(1). 用水と废水, 1982, 24(3): 3—10
- 2 Donald E, Christian B, Gaetan L. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination*, 2000, 130: 255—264
- 3 American Water Works Association. *Water Quality and Treatment*. 5th ed. New York: Mc Graw-Hill, 1999. 14—16
- 4 William R K, Suzanne C O, Hungate R. Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: Sorption rate and removal mechanism issues. *AWWA*, 1991, 91(8): 64—69
- 5 张 杰, 等. 地下水除铁除锰现代观. *给水排水*, 1996, 22(10): 13—20
- 6 Pierre M. From conventional to biological removal of iron and manganese in France. *AWWA*, 1992, 84(4): 158—167
- 7 高井雄. 用水の除鉄・除マンガン処理(18). 用水と废水, 1985, 27(12): 3—13
- 8 Joseph M W. Chlorination-filtration for iron and manganese removal. *AWWA*, 1984: 76—79
- 9 Vanddenabeele J, Beer de D. Manganese oxidation by microbial consortia from sand filters. *Micro Ecol*, 1992, 24: 91—108
- 10 Seppanen H T. Experience of biological iron and manganese removal in Finland. *JIWEM*, 1992, 6: 333—341
- 11 Zaw M, Chiswell B. Speciation of iron and manganese in dam water particles using electron spectroscopy for chemical analysis. *CES (A)*. *Talanta*, 1995, 42(1): 27—40
- 12 Gouzinis A, Kosmidis N, Vayenas D V, et al. Removal of Mn and simultaneous removal of NH_3 , Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Wat Res*, 1998, 32(8): 2442—2450
- 13 国家环保局. 水和废水监测分析方法 4. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- 14 翁稣影. 环境微生物学. 北京: 科学出版社, 1985, 66—87
- 15 张 杰, 等. 生物固锰除锰技术的确立. *给水排水*, 1996, 22(10): 5—10
- 16 张 杰, 等. 锰氧化细菌的微生物学研究. *给水排水*, 1997, 23(1): 9—13