

# 曝气接触氧化法去除地下水铁锰效果影响因素分析

客文皎 王蓉慧 薛洋

北京中水江源水资源保护利用研究所有限公司

DOI:10.12238/eep.v5i6.1673

**[摘要]** 曝气接触氧化法是地下水除铁锰的主要方法。本研究通过理论分析与中试实验相结合的方式,开展曝气接触氧化法去除铁锰效果影响因素分析。通过增强曝气、调节pH值和预氧化等多种手段并举,该方法除铁效果良好,但没能进一步提升锰的去除率。通过曝气增加水中的溶解氧,对锰的去除具有一定效果,但作用有限,当溶解氧过量时,不仅对锰的去除没有帮助,反而降低锰砂滤料对铁锰的吸附氧化效果。

**[关键词]** 除铁; 除锰; 锰砂; 曝气; 接触氧化

**中图分类号:** TF703.5+1 **文献标识码:** A

## Analysis of Influencing Factors on Removal of Iron and Manganese from Groundwater by Aeration Contact Oxidation

Wenjiao Ke Ronghui Wang Yang Xue

Beijing Zhongshui Jianguan Water Resources Protection and Utilization Research Institute Co., Ltd

**[Abstract]** Aeration contact oxidation is a main method for removing iron and manganese from groundwater. This study, by combining theoretical analysis with pilot experiments, analyzed the influencing factors of the effect for aeration contact oxidation on iron and manganese removing from groundwater. Through enhancing aeration, adjusting pH and pre-oxidation, this method showed an excellent effect on iron removal, while it did not contribute to further improving of the manganese removal rate. Increasing the dissolved oxygen in the water by aeration can remove a certain amount of manganese, but the effect is limited. Excessive dissolved oxygen not only has no help for the manganese removal, but also reduces the adsorption oxidation effect of manganese sand filter material on iron and manganese..

**[Key words]** iron removing; manganese removing; manganese sand; aeration; contact oxidation

据不完全统计,我国以地下水作为主要供水水源的城市超过60个。地下水水质通常优于地表水,但由于环境污染及地质构造等原因,部分区域地下水存在人为污染物和矿物质超标现象。调查显示,铁、锰为地下水源的主要污染物。其中,北方城市超标率偏高,主要分布在松花江流域。

铁、锰虽是人体不可缺少的微量元素,但过量摄入会严重危害人体健康。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)规定,生活用水中铁离子含量 $\leq 0.3\text{mg/L}$ ,锰离子含量 $\leq 0.1\text{mg/L}$ <sup>[1]</sup>。因此,高铁、锰水必须经过净化处理才能饮用。目前国内除铁锰的主要方法有自然氧化法、接触氧化法、生物氧化法和药剂氧化法。其中,曝气接触氧化法因其工艺简单、投资及运行费用低等优点,在我国得到广泛应用。原水中的铁含量、溶解氧、pH、CO<sub>2</sub>、腐殖酸等多种因素均会对该方法除铁锰的效果造成影响<sup>[2]</sup>,本研究依托某高铁锰含量地下水源水厂,通过理论分析与中试实验相结合的方式,开展曝气接触氧化法去除铁锰效果影响因素分析。

### 1 水厂概况

#### 1.1 工艺流程

地下水源水厂占地2.5万m<sup>2</sup>,设计供水能力3万吨/日,原水经二级跌水曝气、锰砂滤池、二氧化氯消毒后外供。工艺流程如图1所示。

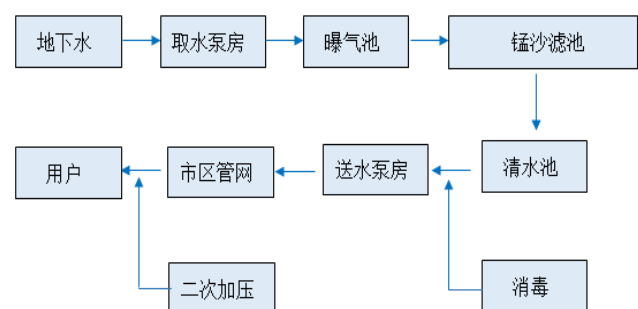


图1 水厂工艺流程图

## 1.2 原水水质

水厂原水水质详见下表:

表1 原水水质表

取样点	检测指标	检测结果
原水进水管	铁(mg/L)	3.2-3.8
	锰(mg/L)	0.32-0.38
	pH	6.9
	氨氮(mg/L)	0.29

## 2 曝气接触氧化法影响因素理论分析

## 2.1 锰砂滤料作用机理

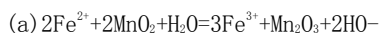
锰砂是以块状锰矿及天然锰砂作为原料,经破碎筛选加工而成,具有一定除铁、锰的功能,并在国内自来水厂中应用广泛。当含有铁、锰的水长期通过滤料时,滤料表面会生成铁质和锰质滤膜。滤池运行过程中,水中低价铁锰离子先被锰砂滤膜吸附,后被氧化和水解,生成由氢氧化物水合分子 $[\text{Fe}(\text{OH})_3\text{xH}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Mn}(\text{OH})_2\text{nXH}_2\text{O}]$ 形成的活性滤膜,并作为新的催化剂参与后续接触氧化反应<sup>[3]</sup>。

## 2.2 原水含铁量对除、锰的影响

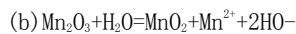
大量生产实践及试验结果表明,铁锰共存并同时通过成熟滤层时,铁会阻碍锰的去除<sup>[4]</sup>。原因在于,就吸附顺序而言, $\text{Fe}^{2+}$ 会优先被滤层吸附,并迅速被氧化去除, $\text{Mn}^{2+}$ 则显示出更大的惰性,吸附受到排斥<sup>[2]</sup>。

铁、锰被氧化去除的速率相差也是悬殊的。原因在于, $\text{Mn}^{2+}$ 的最外层电子数是5个( $3d^5$ ),为半充满,不易被氧化为 $\text{Mn}^{4+}$ 。而 $\text{Fe}^{2+}$ 最外层电子数是6个( $3d^6$ ),很容易失掉电子被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 。 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原系的标准氧化还原电位为 $E_0=1.33\text{V}$ ,而 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原系的 $E_0=0.771\text{V}$ 。前者约为后者的1.6倍。因此,前者反应所需的活化能远高于后者<sup>[2]</sup>。

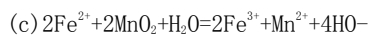
滤层中成熟锰砂表面的 $\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原作用可以表示为:



在水溶液中不稳定,将继续发生如下歧化反应:



(a)、(b)结合则有:



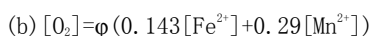
由此可见,在除铁之前不可能达到除锰的目的。

## 2.3 溶解氧对除铁、锰的影响

溶解氧是影响地下水除铁锰工艺的重要因素,在接触氧化法除铁锰中,从电子传递和化学价等角度分析,理论上所需溶解氧量可表示为:



实际工程中为降低游离的 $\text{CO}_2$ ,提高原水pH值,同时也由于化学反应速率的需求,应有一定的过剩溶解氧,所以在理论需氧量的基础上需乘以过剩系数 $\phi$ 。工程实际需氧量为:



由上式可知,若水中铁、锰含量一定,溶解氧含量过低,不足以完成铁、锰的氧化过程,出水铁、锰无法达标;相反,若曝气强度过大,将使原水中大量的 $\text{Fe}^{2+}$ 在进入滤层前氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,形成絮凝体,堵塞滤层和穿透滤层,而且其沉淀在滤料表面会妨碍滤料表面微生物对铁、锰的吸附氧化,造成出水水质下降<sup>[2]</sup>。

## 2.4 pH对去除铁、锰效果的影响

pH值是影响地下水铁锰去除的又一关键因素。pH值越高, $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的氧化速度越快,越易去除<sup>[3]</sup>。因此,无论是通过曝气散除 $\text{CO}_2$ 的自然氧化除铁锰工艺,还是投加碱性物质提高待处理水pH值的碱化除铁锰工艺,都是利用提高pH值来加快铁、锰的氧化速率。通常,接触氧化除铁,要求pH值在6.0以上;接触氧化除锰,要求pH值在7.0以上,最好能达到7.3~7.5以上<sup>[2]</sup>。

根据工程经验,某些水源硅酸含量不高,但原水碱度低于1.6meq/L,pH值低于6.5,该类水质一经充分曝气,pH值接近或超过7.0,便有 $\text{Fe}^{3+}$ 大量穿透滤层的现象发生,除铁效率仅达50%左右;而当原水经适量曝气,将pH值控制在6.5~6.7之间时,除铁效率几乎达到100%,两者效果对比明显。可见,充分曝气后 $\text{Fe}^{3+}$ 是否穿透滤层,并不完全取决于硅酸的含量,更主要取决于原水碱度的高低。经验表明,原水碱度低于2.0meq/L,尤其是低于1.5meq/L,将显著影响铁、锰去除效果<sup>[2]</sup>。

## 3 中试方案

本方案的制定,主要以上述理论为依据,利用中试装置模拟水厂工艺,通过对滤速、pH值、曝气量及氧化剂的调节进行组合试验,开展曝气接触氧化法去除铁、锰效果影响分析。

## 3.1 工艺流程及中试装置

## 3.1.1 工艺流程

由水质检测结果可知,水厂原水中铁含量稍高而锰含量较低,除锰压力不大,因此中试工艺与水厂现有工艺相同,采用铁锰同时去除的方法。

中试装置设计处理能力 $1\text{m}^3/\text{h}$ ,主要构筑物为进水水箱和模拟滤池(容积为50L的罐体,内置锰砂和石英砂)。滤速参照水厂滤速设计,调节范围在8~12m/h之间。

为使曝气量可控,方案将原工艺中跌水曝气改为射流曝气,并增加一套鼓风机曝气系统和反冲洗系统。此外,根据试验目的,增加用于调整pH值的化学药剂投加设备一套,药剂采用 $\text{NaHCO}_3$ 。中试工艺流程参见图2。

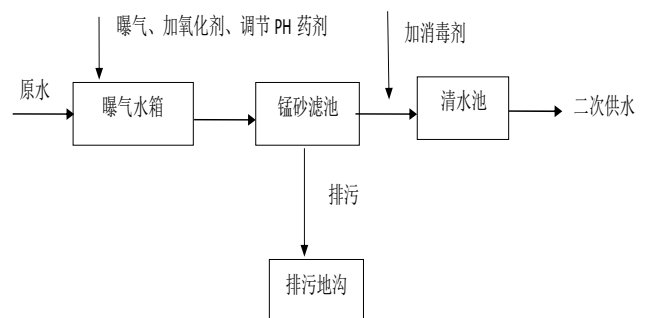


图2 中试工艺流程图

### 3.1.2 中试装置

中试装置结构见图3, 滤池模拟普通快滤池, 曝气用水射器安装于进水管中。根据出水水质, 选择性投加次氯酸钠氧化剂预处理, 以增加铁、锰的氧化性。

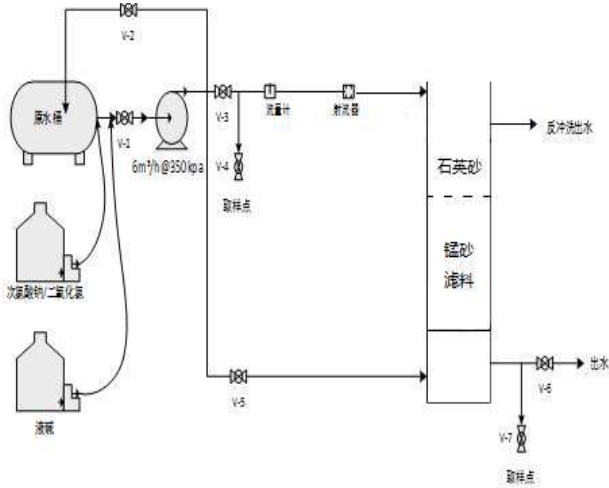


图3 中试装置示意图

### 3.2 研究内容及技术路线

#### (1) pH值的影响

DO不变条件下, 通过中试装置调节pH值在6.5~8.0之间, 观察锰含量的变化。

#### (2) 供气量与DO浓度的影响

原水温度为8℃, 且常年温度基本波动不大。该温度下饱和溶解氧含量可达到11.8mg/L, 而目前测得曝气池出水溶解氧为5.3mg/L, 说明溶解氧含量仍有提升空间。通过调整曝气量改变水中DO浓度, 观察出水铁锰含量变化。

#### (3) 氧化剂种类的影响

目前水厂投加的氧化剂为气体二氧化氯, 投加不便且腐蚀性较强, 改投次氯酸钠或高锰酸钾观察锰含量变化。

#### (4) 滤池滤速的影响

目前水厂单个滤池处理量为120m<sup>3</sup>/h, 滤速为7.6m/h, 通过对中试装置滤速的调整, 观察出水锰含量的变化。

### 3.3 实验过程

#### 3.3.1 第一阶段试验

##### (1) 参数设定

罐体内填装滤料采用新购锰砂, 滤层厚度1.2m, 罐底增加反冲洗水管, 设计滤速为8m/h, 滤速可调。

##### (2) 检测项目与方法

试验检测中试装置进出水的Fe<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>含量, 均采用火焰原子吸收法进行检测。

##### (3) 试验效果

实验初期, 在只增加的曝气量的情况下, 产水中铁锰均未检出(原水铁含量为3.6mg/L, 锰含量0.38mg/L), 铁锰去除效果较好, 但运行一段时间后, 除铁效果保持稳定而除锰效果明显下降。

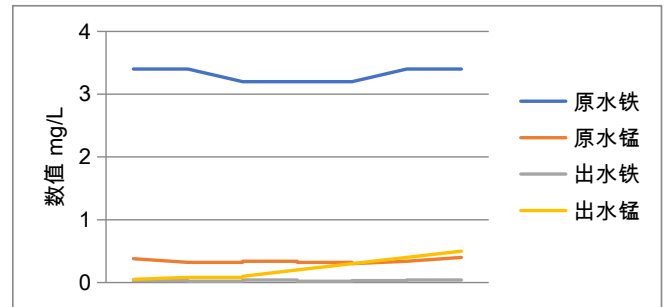


图4 第一阶段中试铁锰含量变化曲线

#### 3.3.2 原因分析

接触氧化法除铁、锰反应机理是利用氧化剂(一般用氧气)将溶解态的Fe<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>氧化成为难溶的Fe<sup>3+</sup>和Mn<sup>4+</sup>并从水中析出, 再用固液分离的方法(如过滤)将之去除<sup>[3]</sup>。

由于相同pH时Fe<sup>2+</sup>比Mn<sup>2+</sup>的氧化速率快, 只有水中基本不存在Fe<sup>2+</sup>时Mn<sup>2+</sup>才能被氧化<sup>[4]</sup>。因此, 当地下水中铁锰共存时, 多采用先除铁后除锰的两级曝气-两级接触氧化工艺。

第一阶段中试采用了同时除铁、除锰的方法。在设备运行中, 随着过滤时间延长, 原水中的铁逐渐到达滤料层底部, 在滤料表面包裹一层铁质活性滤膜, 隔绝了锰砂表面锰质活性滤膜的除锰作用, 因此初期除锰效果较好而后期除锰效果逐渐下降。

#### 3.3.3 第二阶段试验

##### (1) 装置改进

增加反冲洗装置。第一阶段试验中, 模拟装置过滤罐底部接入反冲洗水管, 但反冲洗强度不足以有效冲洗掉锰砂表面的铁质活性滤膜, 限制了锰砂实际效用。本阶段, 罐底新增气水联合反冲洗装置实现高速水流反冲洗, 强度为15L/s·m<sup>2</sup>。

加厚滤料层厚度。将滤料层加厚到1.4m, 过滤时滤料层上部除铁、下部除锰, 实现两级过滤。滤料上层石英砂厚度400mm、下层锰砂厚度1000mm。

安装取样管。自滤料层表面起, 向下每隔100 mm安装一根取样管。

##### (2) 试验内容

过滤时间对除铁除锰效果的影响。滤速不变(8m/h), 每1h自取样管取样检测水中铁锰含量, 绘制铁锰含量变化曲线, 研究过滤时间及滤层厚度对除铁、除锰效果的影响。

滤速对除铁除锰效果的影响。逐渐降低滤速, 在不同滤速下(11m/h、10m/h、9m/h)重复上步, 研究滤速对除铁除锰的影响。

pH对除铁除锰效果的影响。在pH分别为7.0、7.5、8.0时进行试验, 重复第一步, 研究pH对除铁除锰效果的影响。

预氧化(次氯酸钠)对除铁除锰效果的影响。投加次氯酸钠剂量分别为0.5mg/L、1mg/L、1.5mg/L时进行试验, 重复第一步, 研究预氧化对除铁除锰效果的影响。

## 4 结论分析

### 4.1 除铁效果

中试装置除铁效果优异, 当pH值为7.0左右、滤速为8m/h、

次氯酸钠投加量为0.6mg/L时,原水和出水中的平均铁含量分别为3.3mg/L和0.05mg/L,中试装置对铁的平均去除率为98.4%,出水中的铁含量达标(图6)。

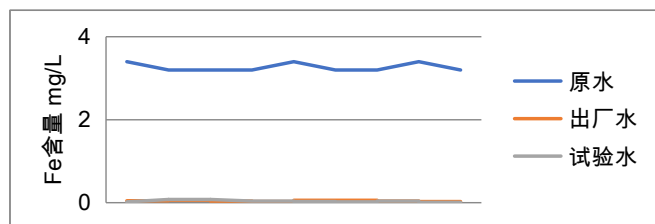


图5 中试原水与出厂水、试验水中的铁含量

自然条件下,Fe<sup>2+</sup>的氧化速度较慢。但在天然锰砂作为滤料的情况下,锰砂对水中的Fe<sup>2+</sup>起到较强的接触催化作用,Fe<sup>2+</sup>的氧化反应速度加快,形成的Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀被截留于滤层中,完成除铁过程<sup>[4]</sup>。

#### 4.2 除锰效果

中试除锰效果有限,当pH在7.5左右、滤速为8m/h时,原水和出水中的平均锰含量分别为0.34mg/L和0.14mg/L,装置对锰的平均去除率为57.7%,出水水质未能稳定达标(图7)。当pH为7.5左右、滤速为4m/h时,装置出水锰含量小于0.1mg/L,符合国家生活饮用水卫生标准。

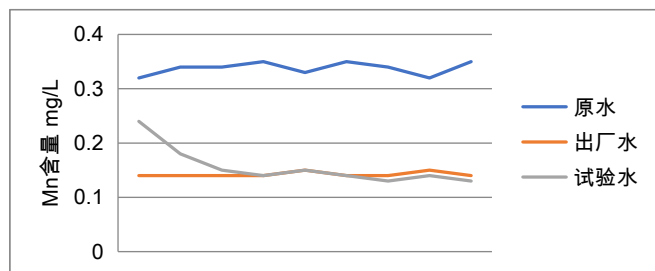


图6 中试装置原水与出水中的锰含量

自然条件下(利用空气中的O<sub>2</sub>作为氧化剂),当水的pH大于9

时,Mn<sup>2+</sup>的氧化反应速度较快,但该值高于国家生活饮用水标准要求的pH<8.5,因此该方法难以在生产中应用<sup>[3]</sup>。而天然锰砂对Mn<sup>2+</sup>的催化作用,可使Mn<sup>2+</sup>在pH=7.5左右时被迅速氧化并去除。

试验中,原水的pH值调整到7.5左右时,出水锰含量未能达标,但将滤池滤速降低到4m/h时,出水中的锰含量小于0.1mg/L,符合国家生活饮用水卫生标准的要求,预氧化对除锰效果影响不大。

#### 4.3 结论

从曝气接触氧化除锰中试试验的数据来看,通过增强曝气、调节pH值和预氧化等多种手段并举,除铁效果良好,但没能进一步提升原水中的锰的去除率。通过曝气增加水中的溶解氧,对锰的去除具有一定效果,但作用有限,当溶解氧含量过量时,不仅对锰的去除没有帮助,反而降低锰砂滤料对铁、锰的吸附氧化作用。中试数据也在一定程度上佐证了该结论。通过实验装置调节,将滤速降至4m/h后,除锰效果良好,但该滤速下,难以保障生产用水需求。因此,后续有必要开展最优曝气量的进行精细化测定。此外,利用本研究采用的小型模拟装置开展组合型试验,对水厂运行工艺诊断、重要参数调整、最佳药剂投加量测定等方面的工作具有较好的参考价值和推广意义。

#### [参考文献]

- [1]GB 5749-2022,生活饮用水卫生标准[S].
- [2]徐发凯.影响地下水除铁除锰主要因素的探讨[J].环境与监测,2014,27(03)67-69.
- [3]李圭白,刘超.地下水除铁除锰[M].中国建筑工业出版社,1989:76.
- [4]刘国平,王志军,王欢.接触氧化法除铁和除锰效果的影响因素研究[J].黑龙江水专,2005,32(01)77-79.

#### 作者简介:

客文皎(1987--),女,蒙古族,河北省保定市人,硕士,工程师,从事污水处理技术、饮用水深度处理技术的应用研究。