

DOI:10.11918/201906146

低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨氮去除途径

张杰^{1,2},梅宁¹,李冬¹,刘孟浩¹,王刘煜¹,杨航²

(1. 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学),北京 100124;

2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘要:为探究氨氮的去除途径,在某除铁锰氨地下水水厂,用中试模拟滤柱开展了低温(5~6℃)高铁锰氨[Fe(II) 9.2~15.1 mg/L, Mn(II) 0.6~1.4 mg/L, NH₄⁺-N 0.9~2.0 mg/L]净化工艺运行试验.结果表明:滤柱在启动初期就表现出对氨氮良好的去除效果,通过沿程分析及成熟滤料和反冲洗泥的吸附试验可知,当进水氨氮质量浓度约为1.1 mg/L时,氨氮主要经滤层上部的铁锰氧化物吸附去除,而经生物作用去除的比例很小.为进一步探究滤柱对氨氮的生物作用和吸附作用,梯度调节进水氨氮质量浓度,随着进水氨氮质量浓度的升高,经生物作用去除的氨氮增加.在此进水铁锰质量浓度条件下,在滤层最上部20 cm范围内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮约为1 mg/L.

关键词:低温;高铁锰;氨氮;生物作用;吸附;铁锰氧化物

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)06-0085-09

Removal route of ammonia nitrogen in purification process of low temperature groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen

ZHANG Jie^{1,2}, MEI Ning¹, LI Dong¹, LIU Menghao¹, WANG Liuyu¹, YANG Hang²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering

(Beijing University of Technology), Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water

Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: To explore the removal route of ammonia nitrogen, a biological purification process operation test for high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [Fe(II) 9.2–15.1 mg/L, Mn(II) 0.6–1.4 mg/L, NH₄⁺-N 0.9–2.0 mg/L] was carried out at low temperature (5–6 °C) in a groundwater plant for iron, manganese, and ammonia nitrogen removal. Results show that the filter column had good removal effect of ammonia nitrogen at the initial stage of start-up. The analysis along the process and the adsorption test of mature filter material and backwash sludge show that when the influent ammonia nitrogen was about 1.1 mg/L, the ammonia nitrogen was mainly removed by the iron and manganese oxides in the upper part of the filter layer, and the removal rate by biological action was very small. In order to further explore the biological and adsorption effects of filter column on ammonia nitrogen, gradient was used to adjust the concentration of ammonia nitrogen in influent. With the increase of the influent ammonia nitrogen concentration, the ammonia nitrogen removal by biological action increased. Under the condition of influent iron and manganese concentration, the ammonia nitrogen removal by iron and manganese oxides adsorption was about 1 mg/L in the upper 20 cm range of the filter.

Keywords: low temperature; high concentration of iron and manganese; ammonia nitrogen; biological action; adsorption; iron and manganese oxides

目前,含铁锰氨地下水净化工艺引起广泛关注,关于氨氮的去除机理众说纷纭.武俊槟等^[1]通过高铁酸钾将铁锰氧化并在滤料表面形成能够催化氧化氨氮的铁锰氧化物膜,氨氮通过其催化氧化作用去

除;李冬等^[2]发现,在低温铁锰氨复合污染地下水生物净化工艺中,水中的氨氮可通过氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂-oxidizing bacteria)的硝化作用进而被氧化为硝氮去除^[3];也有研究者发现,在高铁锰氨地下水净化工艺中,亚铁氧化而成的铁氧化物会吸附水分子,并在表面形成 α -FeOOH等羟基官能团^[4],该官能团可作为某些离子的吸附剂^[5],吸附水中的磷酸盐^[6]、氨氮^[7]和六价铬^[8]等离子.

由上述研究^[7]可知,在一定浓度条件下,亚铁

收稿日期: 2019-06-15

基金项目:北京高校卓越青年科学家计划(BJJWZYJH01201910005019);

国家自然科学基金(51678006)

作者简介:张杰(1938—),男,教授,博士生导师,中国工程院院士;

李冬(1976—),女,教授,博士生导师

通信作者:李冬, lidong2006@bjut.edu.cn

氧化并吸附水分子形成的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 对氨氮有吸附作用。为探究在低温高铁锰氨净化工艺中是否存在对氨氮的吸附作用,于 2018 年 9 月 12 日—2019 年 1 月 24 日在东北某地进行了低温高铁锰氨地下水净化工艺运行试验,以生物滤柱为基础探究此水质条件下氨氮的去除途径,明晰该地区地下水中的氨氮是通过生物作用去除还是通过吸附作用去除或者是两者共同作用去除的。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置为 3 组已停止运行 3 个月的生物滤柱,如图 1,均用有机玻璃制作,内径为 200 mm,高为 3 000 mm,装填总高度均为 1 600 mm。1 号和 2 号滤柱为双层滤料,上层的无烟煤成熟滤料厚度为 400 mm,级配为 1.0 ~ 1.2 mm,下层的锰砂滤料厚度为 1 200 mm,级配为 0.6 ~ 1.2 mm,承托层的鹅卵石厚度为 400 mm,级配为 1.2 ~ 20.0 mm。3 号采用单层无烟煤成熟滤料,级配为 0.6 ~ 1.2 mm,承托层亦为厚度达 400 mm 的鹅卵石,级配为 1.2 ~ 20.0 mm。

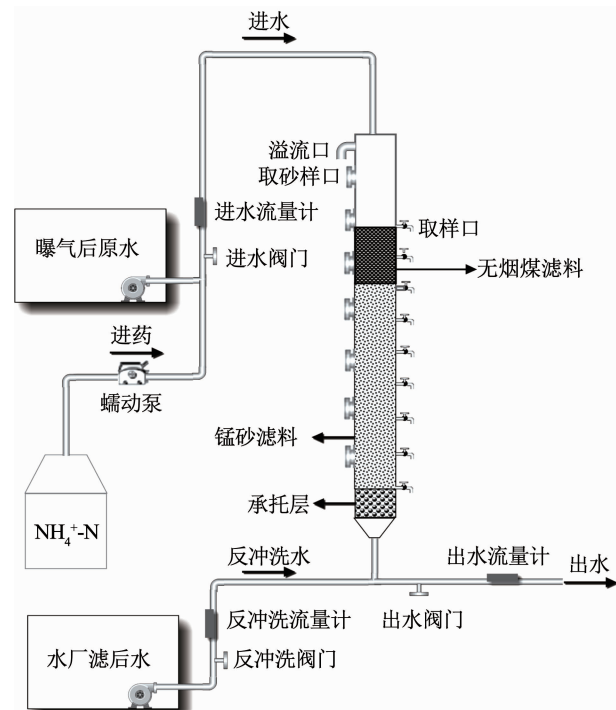


图 1 反应器

Fig. 1 Diagram of reactor

1.2 实验水质

该实验在高寒大陆性气候地区开展,且 3 组滤柱均位于水厂的净化车间,净化车间温度常年较低,使用便携式测定仪 WTW (pH/Oxi 315i) 对运行期间的水温进行测量,水温始终保持在 5 ~ 6 °C。1 号滤柱在实验前期进水为水厂跌水曝气原水,实验后期

用蠕动泵向滤池原水中加入硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]$ 配置成反应器进水以增加进水中的氨氮质量浓度。2 号和 3 号滤柱在实验过程中均采用水厂跌水曝气原水。原水主要水质指标如下:水温 5 ~ 6 °C, $\text{Fe}(\text{II})$ 9.2 ~ 15.1 mg/L, $\text{Mn}(\text{II})$ 0.6 ~ 1.4 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 0.9 ~ 2.0 mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 0 ~ 0.6 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 痕量,高锰酸盐指数 < 1.8 mg/L, pH 为 6 ~ 7, DO 为 8.5 ~ 9.0 mg/L,属于罕见的低温高铁高锰地下水。

1.3 实验方法

分别以 1, 2, 3 m/h 的滤速启动 1 号、2 号和 3 号滤柱,并根据出水情况调节滤速及进水浓度。当在低温(5 ~ 6 °C)高铁锰氨 [$\text{Fe}(\text{II})$ 9.2 ~ 15.1 mg/L, $\text{Mn}(\text{II})$ 0.6 ~ 1.4 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 0.9 ~ 2.0 mg/L] 水质下,出水稳定达标超过 7 d,即滤柱在此条件下成功启动^[9-11],而后,探究低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨氮去除途径。实验期间通过沿程分析明晰铁锰氨的去除区位。

1.4 检测方法

DO、pH、 T : 便携式测定仪 (Qxi 315i-WTW); $\text{Fe}(\text{II})$: 二氮杂菲分光光度法; $\text{Mn}(\text{II})$: 过硫酸铵分光光度法; 化学需氧量 (COD_{Mn}): 高锰酸盐指数 (酸法); $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂比色法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 紫外分光光度法。

成熟滤料吸附性能检测方法参照文献 [12 - 15]: 在滤柱 10, 20, 40, 80 和 140 cm 处的取砂样口均取滤料 5 g,并用去离子水清洗干净,仍保留滤料表面的滤膜,而后放入高压灭菌器 (新华 LMQ. C 型立式灭菌器) 中,于 120 °C 灭活 2 h 后取出备用。分别称取上述不同位置的灭活滤料各 0.1 g,并均将其置于 500 mL 具塞锥形瓶中进行氨氮吸附试验。锥形瓶中分别加入质量浓度为 1.5 mg/L、体积为 250 mL 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 溶液,在 25 °C 的条件下以 100 r/min 的转速恒温振荡 12 h 后,取上清液,用 0.45 μm 的滤膜过滤后测定溶液的氨氮质量浓度,并重复 2 次试验。

反冲洗泥吸附性能检测方法参照文献 [15]: 滤柱培养成熟后,取 250 mL 的反冲洗泥水,向其加入 500 mL 质量浓度为 1.7 mg/L 的氨氮溶液并混合均匀,分别测反冲洗泥水、氨氮溶液与反冲洗泥水混合 2 min 后、氨氮溶液与反冲洗泥水混合 1 d 后、氨氮溶液与反冲洗泥水混合 3 d 后混合液中氨氮、亚氮和硝氮的质量浓度,为避免铁锰泥杂质对混合液测量结果的干扰,均用 0.45 μm 的滤膜对各组水样过滤后测试溶液的“三氮”质量浓度,同样重复 2 次试验。

2 结果与讨论

2.1 低温高铁锰氨净化工艺启动

2.1.1 培养过程中铁锰的净化能力

以1号滤柱为例分析滤柱的铁锰净化能力,启动过程中,铁锰的去除情况如图2所示. 因亚铁在滤柱中主要经化学接触氧化作用去除^[14-17],故滤柱在启动初期的除铁性能就表现良好,在整个过程中并未受到长期停运的影响,出水总铁始终合格. 在滤柱启动初期,因滤料的物理吸附作用^[14,18-19],滤柱对锰的去除效果良好.

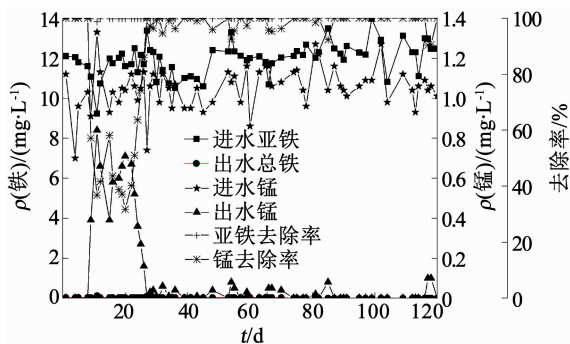


图2 进出水铁锰变化

Fig.2 Variations of iron and manganese concentrations

然而滤料的吸附位是有限的^[14,19],随着滤柱的持续运行,滤料的吸附能力渐渐饱和,滤柱对锰的吸附作用逐渐降低,进而导致更高负荷的锰进入滤层深处. 在滤料对锰吸附达到饱和的过程中,滤料表面锰氧化菌(MnOB)不断富集,同时由于高负荷的锰进入滤层深处,锰氧化菌能够接触到更多的锰离子, MnOB与锰离子所处的动态平衡遭到破坏,提高了锰氧化菌对锰离子的网捕效率,其历经第一活性增长期,生物固锰除锰效能逐渐增强^[20-21],随后出水锰质量浓度均合格,生物除锰启动成功^[11,22-23].

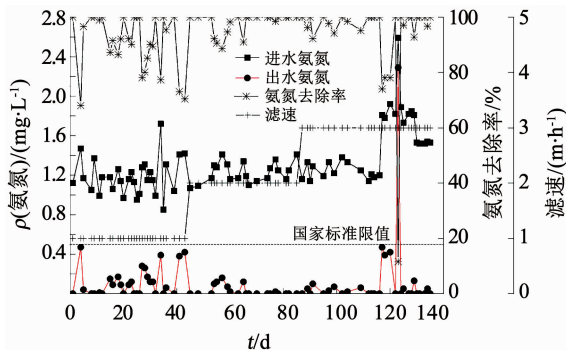
2.1.2 培养过程中氨氮的净化能力

滤柱对氨氮的去除效果如图3所示. 3根滤柱自启动之初,滤后水氨氮均能满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中对氨氮的质量浓度限值. 以1号滤柱为例探究氨氮的去除途径.

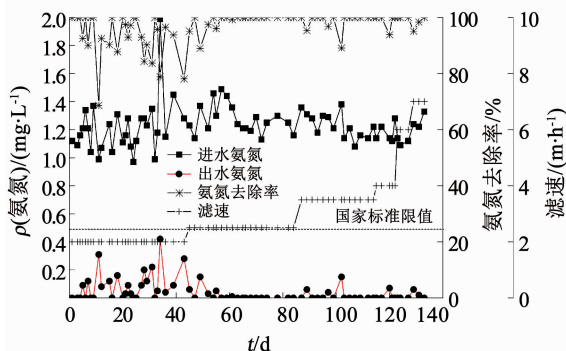
2.2 净化工艺沿程分析

2.2.1 培养过程中氨氮的沿程变化

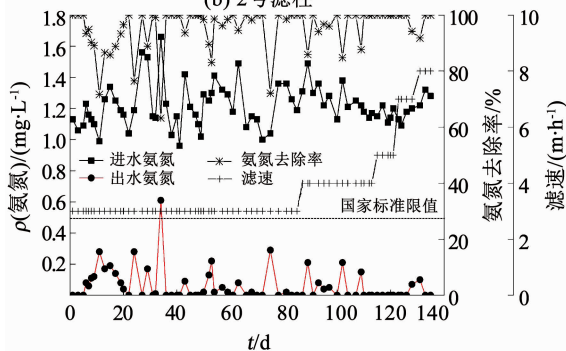
取1号滤柱沿程氨氮进行分析,如图4所示,200 cm处出水氨氮均能满足标准中对氨氮的质量浓度限值. 除第4天和第15天外,其余几天氨氮均在20 cm处去除至0.2 mg/L以下,在20 cm范围内表现出了极好的氨氮去除效果. 为了进一步明晰3根滤柱在去除氨氮时所表现出的相同特征,以1号滤柱在第67天和第99天的运行状况为例,对滤柱去除氨氮的规律进行更深入的探究.



(a) 1号滤柱



(b) 2号滤柱



(c) 3号滤柱

图3 进出水氨氮变化

Fig.3 Variations of ammonia nitrogen concentrations

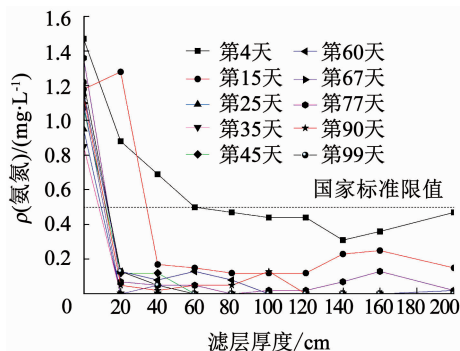


图4 运行过程中氨氮沿程变化

Fig.4 Variations of ammonia nitrogen in filter column

2.2.2 第67天和第99天时三氮的沿程变化

图5为1号滤柱在第67天和第99天时三氮沿程变化. 可以看出,第67天时进水氨氮为1.1 mg/L,在20 cm处降低至0 mg/L,远低于标准中对氨氮的限值要求. 在20 cm内的氨氮去除量为1.1 mg/L,

氨氮去除率高达 100%，滤柱在滤层深度 20 cm 范围内表现出了极好的氨氮去除效果。此外，亚氮在整个过程中的质量浓度均为 0 mg/L，进水硝氮的质量浓度为 0.2 mg/L，20 cm 处的硝氮为 0.22 mg/L。由上述可知，在此范围内存在明显的氮素损失现象，在滤层最初的 20 cm 范围内氮素损失量为 1.08 mg/L，氮素损失率高达 98.18%。如果氨氮全经硝化作用去除，氨氮应全转化为亚氮和硝氮，滤柱中的氮素损失不会如此显著，而且 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ （氨氮变化量）/ $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ （硝氮变化量）的理论值应为 1^[14-15,24]，而此实验中进水经过 20 cm 的滤层时 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 55，远远高于氨氮全经硝化作用去除时 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 的理论值，由此可以推断氨氮不可能仅通过硝化作用去除。同样，如图 5 所示，第 99 天时进水氨氮为 1.22 mg/L，在 20 cm 处降低至 0.13 mg/L，亦远低于标准中对氨氮的质量浓度限值。在 20 cm 内的氨氮去除量为 1.09 mg/L，氨氮去除率为 89.34%，滤柱在滤层深度 20 cm 范围内表现出了较好的氨氮去除效果。此外，亚氮在整个过程中的质量浓度均为 0 mg/L，进水硝氮的质量浓度为 0.08 mg/L，20 cm 处的硝氮为 0.11 mg/L。由此可知，在此范围内亦存在明显的氮素损失现象，在滤层最初的 20 cm 范围内氮素损失量为 1.06 mg/L，氮素损失率高达 86.89%。同样，如果氨氮全经硝化作用去除，氨氮应全转化为亚氮和硝氮，滤柱中亦不会有如此明显的氮素损失。此时，进水经过 20 cm 的滤层时 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 36.33，同样远远高于氨氮全经硝化作用去除时 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 的理论值，由此推断氨氮不可能仅经硝化作用去除。

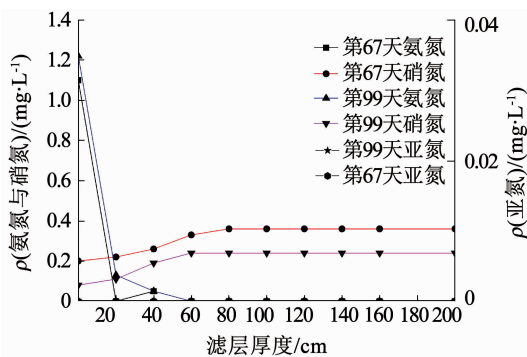
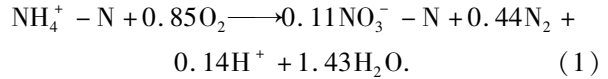


图 5 第 67 天和第 99 天时三氮沿程变化

Fig. 5 Variations of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, and nitrite nitrogen concentrations in filter column on the 67th and 99th day

有研究^[14-15,25-26]表明，在生物滤柱中氨氮的全程自养脱氮(CANON)分为两个过程：①在生物膜外

的好氧环境中，AOB 将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ；② $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和上过程产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 通过扩散作用进入到缺氧的生物膜中，在厌氧氨氧化菌(AnAOB)的作用下两者进行反应，其反应为^[12-15]



由式(1)知，如果滤柱中的氨氮全经 CANON 作用去除，则 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 的理论值应为 8，如果 $1 < \Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) < 8$ 连续稳定，表明成功启动硝化耦合 CANON 工艺^[12-15]。由上述可知，在此实验运行至第 67 天和第 99 天时，进水经过 20 cm 的滤层时 $\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 分别为 55 和 36.33，远远高于氨氮全部通过 CANON 过程去除的理论值，不在硝化耦合 CANON 工艺理论值的范围内，且在整个过程中并没有亚氮的积累，由此可知，在此实验中并不存在 CANON 过程。此外，从图 5 可以看出，硝氮在滤柱中是缓慢增加的，可知滤柱有一定的硝化能力。为进一步明晰在滤层 20 cm 范围内氨氮的去除途径，以第 67 天时为例，对亚铁、锰、DO 进行分析。

2.2.3 第 67 天时亚铁、锰、DO 的沿程变化

由图 6 可知，进水亚铁为 11.74 mg/L，20 cm 处亚铁为 0.6 mg/L，进水锰质量浓度为 1.06 mg/L，20 cm 处的锰质量浓度为 1.03 mg/L。由表 1 可知，进水经过 20 cm 滤层去除的亚铁为 11.14 mg/L，所消耗的溶解氧为 1.593 mg/L，进水经过 20 cm 滤层去除的锰为 0.03 mg/L，所消耗的溶解氧为 0.008 7 mg/L，进水到 20 cm 处亚铁和锰所消耗的溶解氧(DO)共为 1.601 7 mg/L，进水 DO 为 8.91 mg/L，20 cm 处的 DO 为 7.22 mg/L，故进水经过 20 cm 处滤柱所消耗的 DO 为 1.69 mg/L。因此，在最初的 20 cm 滤层中参与氨氮去除的 DO 仅约有 0.09 mg/L。

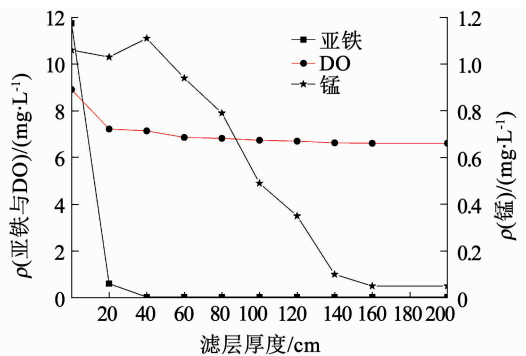


图 6 第 67 天时亚铁、锰、DO 的沿程变化

Fig. 6 Variations of ferrous, manganese, and DO concentrations in filter column on the 67th day

表1 第67天时 DO 计算

Tab.1 DO calculations on the 67th day

项目	进水	20 cm 处	变化量	单位质量浓度所需 DO	各物质变化量所需 DO	铁锰共需 DO
Fe ²⁺	11.74	0.60	11.14	0.143	1.593 0	
Mn ²⁺	1.06	1.03	0.03	0.290	0.008 7	1.601 7
NO ₃ ⁻	0.20	0.22	0.02	4.570	0.091 4	
DO	8.91	7.22	1.69			

同样从表1知,在20 cm处硝氮的产生量为0.02 mg/L,通过硝化作用生成0.02 mg/L硝氮所需的DO为0.091 4 mg/L,与上述去除氨氮所需的DO相当,故生成的硝氮由硝化作用产生,且只有0.02 mg/L的氨氮参与硝化作用,剩余的1.08 mg/L氨氮去除并没有消耗DO,故认为在滤层最初的20 cm范围内氨氮主要通过吸附作用去除,仅有极小部分通过硝化作用去除.即当进水氨氮质量浓度为1.1 mg/L时,在滤层最上部20 cm范围内通过吸附作用去除的氨氮为1.08 mg/L,约占进水氨氮的98.18%,而通过生物作用去除的氨氮仅为0.02 mg/L,约占进水氨氮的1.82%.

2.3 氨氮去除途径分析

2.3.1 成熟滤料及反冲洗泥对氨氮吸附性能分析

1号滤柱运行至第60天和第67天时分别取10,20,40,80,140 cm的滤料开展吸附性能分析试验.由表2知,滤料在第60天时已吸附饱和,可忽略其对氨氮转化去除的影响,由此可知滤层最初20 cm范围内氨氮并不是通过滤料的吸附作用去除.

表2 滤料吸附试验结果

Tab.2 Adsorption test of filter material

时间	各处滤料吸附后氨氮质量浓度				
	10 cm	20 cm	40 cm	80 cm	140 cm
第60天	1.498	1.496	1.502	1.494	1.497
第67天	1.501	1.497	1.499	1.496	1.499

$\rho(\text{原氨氮}) = 1.500 \text{ mg/L}$

在第67天时取250 mL反冲洗进行2 min时的反冲洗泥水混合液,测得氨氮、亚氮和硝氮的质量浓度分别为0.37,0和0.33 mg/L,并取500 mL氨氮质量浓度为1.7 mg/L的氨氮溶液,两者混合后经计算得理论氨氮、亚氮和硝氮质量浓度分别为1.26,0和0.11 mg/L.如表3所示,在整个过程中亚氮和硝氮的质量浓度均未发生变化,由此知,氨氮质量浓度的降低并非生物作用所致.此外,氨氮溶液与反冲洗泥水混合2 min后实际的氨氮质量浓度比理论值降低了0.2 mg/L,仅为1.06 mg/L,可知反冲洗泥对氨氮有吸附作用.氨氮溶液与反冲洗泥水混合1 d后测得的氨氮质量浓度为1.25 mg/L,与氨氮溶液与

反冲洗泥水混合2 min后的氨氮质量浓度相比,此时的氨氮质量浓度反倒增加,可能是在检测氨氮溶液与反冲洗泥水混合1 d后的氨氮质量浓度时,对混合液进行了搅拌,导致反冲洗泥上吸附的氨氮解吸到水中,使得氨氮质量浓度增加,由此也可进一步说明氨氮不是通过生物作用去除.为了避免因搅拌对氨氮溶液与反冲洗泥水混合液中氨氮质量浓度造成的影响,在检测氨氮溶液与反冲洗泥水混合3 d后混合液的氨氮质量浓度时,不对其进行搅拌,直接取上清液进行检测,测得氨氮质量浓度为0.64 mg/L,在没有搅拌的情况下,氨氮质量浓度明显降低.由上可知,反冲洗泥对氨氮有良好的吸附能力.

表3 反冲洗泥吸附试验结果

Tab.3 Adsorption test of backwash sludge

时间	三氮	反冲洗	混合理	混合	混合	混合
		泥水	论值	2 min	1 d	3 d
第67天	氨氮	0.37	1.26	1.06	1.25	0.64
	亚氮	0	0	0	0	0
	硝氮	0.33	0.11	0.11	0.11	0.11
第70天	氨氮	0.41	1.27	0.98	0.54	0.52
	亚氮	0	0	0	0	0
	硝氮	0.36	0.12	0.12	0.12	0.12

为了进一步明确在第67天时,氨氮溶液及反冲洗泥水混合1 d后的氨氮质量浓度与混合2 min后的氨氮质量浓度相比增加是否是由搅拌引起的,在第70天取反冲洗泥水混合液进行相似的试验,在检测氨氮溶液与反冲洗泥水混合1 d后的氨氮质量浓度时并未对其进行搅拌,测得此时的氨氮质量浓度仅为0.54 mg/L,明显小于氨氮溶液与反冲洗泥水混合2 min后的氨氮质量浓度,由此可以确定,在第67天时氨氮溶液及反冲洗泥水混合1 d后的氨氮质量浓度与混合2 min后的氨氮质量浓度相比增加,是反冲洗泥上吸附的氨氮被搅拌解吸所致.此外,由图6知,亚铁在20 cm处去除至痕量,因此,铁锰氧化物主要在此范围内形成,而反冲洗泥的成分亦是以铁锰氧化物为主;同时由图5可知,氨氮也是在20 cm处去除至痕量,氨氮和亚铁具有相同的去除

区间,进一步表明在滤层 20 cm 范围内氨氮是通过铁锰氧化物吸附去除。

当氨氮通过吸附作用去除时既不会消耗 DO 也不会转化为硝氮,而氨氮通过生物作用时不仅消耗 DO,而且会转化为硝氮,导致水中的硝氮增加。由成熟滤料吸附试验可知,滤料对氨氮的吸附作用达到饱和,此时滤料对氨氮的吸附及解吸附处于动态平衡状态,因此,可以忽略滤料对氨氮的吸附作用。由反冲洗泥对氨氮的吸附试验可知,反冲洗泥对氨氮有良好的吸附作用,而反冲洗泥主要是由铁锰氧化物组成,且通过沿程分析可知氨氮主要是在滤层上部 20 cm 范围内被吸附去除,亚铁也是在此范围内去除,两者具有相同的去除区间,可知铁锰氧化物对氨氮有吸附作用;且通过沿程分析可知,未被铁锰氧化物吸附而进入滤层深处的氨氮是通过硝化作用去除。

由图 5 可知,滤柱中存在明显的氮素损失,第 67 天时进水总氮为 1.3 mg/L,出水总氮仅为 0.36 mg/L。20 cm 处氨氮为 0 mg/L、硝氮为 0.22 mg/L,40 cm 处氨氮为 0.05 mg/L、硝氮为 0.26 mg/L,之后沿程氨氮全为 0 mg/L。故在 20 cm 范围内被铁锰氧化物吸附的 1.08 mg/L 的氨氮中仅有 0.05 mg/L 被解吸到滤层 40 cm 处,且在滤层 20 ~ 40 cm 内有 0.04 mg/L 的氨氮参与硝化作用,仅占总吸附量的 8.33%。因此,被铁锰氧化物吸附的氨氮只有极少一部分被解吸到水中。且由图 6 可知,沿程消耗的 DO 仅够 Fe(II)、Mn(II)、20 cm 范围内 0.02 mg/L 的氨氮以及 20 ~ 40 cm 内共解吸的 0.09 mg/L 的氨氮氧化所需。故通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮仅有约 10% 被解吸,并氧化为亚氮和硝氮,铁锰氧化物吸附的氨氮主要在反冲洗时随反冲洗水与铁锰氧化物一起被排出滤柱,因此,滤柱中的氮素以氨氮的形式损失。由于进水中亚铁与锰质量浓度基本保持恒定,铁锰氧化物能够不间断产生,持续吸附水中的氨氮。

由上述可知,当以水厂跌水曝气原水作为实验进水时,进水氨氮质量浓度为 1.1 mg/L,在滤层最上部 20 cm 范围内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮为 1.08 mg/L,约占进水氨氮的 98.18%,而通过生物作用去除的氨氮仅为 0.02 mg/L,约占进水氨氮的 1.82%。由此可知,在此过程中氨氮的生物作用微弱,为进一步研究氨氮的生物净化性能,将提升进水氨氮的质量浓度,更深入地探究滤柱对氨氮的生物去除作用。

2.3.2 滤柱对氨氮的生物净化性能分析

由图 3(a)可知,1 号滤柱运行至第 117 天时将进水氨氮质量浓度由平均 1.2 mg/L 提升至 1.8 mg/L 时,出水氨氮由 0 升至 0.47 mg/L,出水氨

氮质量浓度显著升高,但仍满足标准中对氨氮的质量浓度限值。此后仅耗时 5 d 运行至第 122 天时,出水氨氮便逐渐降低至 0 mg/L。

为了进一步探究滤柱对氨氮的生物净化性能,以 1 号滤柱运行至第 129 天时为例进行分析。如图 7(a)所示,进水氨氮质量浓度约为 1.81 mg/L,20 cm 处氨氮为 0.77 mg/L,可知有 0.77 mg/L 的氨氮透过最初的 20 cm 滤层进入滤层深处。由于进水中亚氮和硝氮质量浓度分别为 0 和 0.1 mg/L,20 cm 处亚氮和硝氮质量浓度分别为 0 和 0.12 mg/L,且由图 7(b)可知进水亚铁、锰、DO 分别为 13.33, 1.01 和 8.79 mg/L,20 cm 处三者的质量浓度分别为 0.26, 1.01 和 6.83 mg/L,可知在滤层最初的 20 cm 范围内有 0.02 mg/L 的硝氮是通过硝化作用产生,故在此范围内有 1.02 mg/L 的氨氮被铁锰氧化物吸附去除,通过吸附作用去除的氨氮约占进水氨氮的 56.35%。

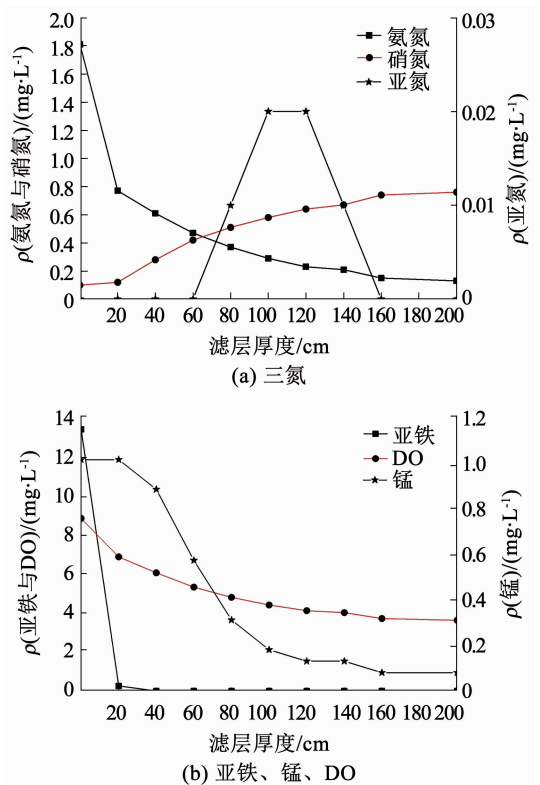


图 7 运行至第 129 天时三氮、亚铁、锰、DO 沿程变化
Fig. 7 Variations of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ferrous, manganese, and DO concentrations in filter column on the 129th day

结合表 4 分析可知,在 20 cm 处氨氮为 0.77 mg/L,亚氮为 0 mg/L,硝氮为 0.12 mg/L,DO 为 6.83 mg/L,亚铁为 0.26 mg/L,锰为 1.01 mg/L,200 cm 处氨氮为 0.13 mg/L,亚氮为 0 mg/L,硝氮为 0.76 mg/L,DO 为 3.6 mg/L,亚铁为 0 mg/L,锰为 0.08 mg/L,故氨氮、亚氮、硝氮、DO、亚铁及锰在

滤层 20 ~ 200 cm(出水)内的变化量分别为 0.64, 0, 0.64, 3.23, 0.26 和 0.93 mg/L. 假设硝氮在此范围内经硝化作用增加, 则所需的 DO 共约为 3.23 mg/L, 与在此范围内消耗的 DO 相当, 故认为在滤层 20 ~

200 cm 内氨氮是通过硝化作用去除. 由此可知, 通过生物作用去除的氨氮为 0.66 mg/L, 生物作用去除的氨氮约占进水氨氮的 36.46%.

表 4 第 129 天时 DO 计算

Tab. 4 DO calculations on the 129th day

项目	20 cm 处	200 cm 处	变化量	单位质量浓度所需 DO	各物质变化量所需 DO	三者需 DO
Fe ²⁺	0.26	0	0.26	0.143	0.037	
NH ₄ ⁺	0.77	0.13	0.64			
NO ₂ ⁻	0	0	0	3.430	0	
NO ₃ ⁻	0.12	0.76	0.64	4.570	2.920	3.23
Mn ²⁺	1.01	0.08	0.93	0.290	0.270	
DO	6.83	3.60	3.23			

由上述可知, 当进水氨氮质量浓度由 1.1 mg/L 提升至 1.81 mg/L 时, 通过生物作用去除的氨氮比例由 1.82% 提升至 36.46%, 氨氮通过生物作用去除的比例大幅增加, 然而在此两种氨氮质量浓度条件下通过吸附作用去除的氨氮质量浓度分别为 1.08 和 1.02 mg/L, 两者并没有明显差异, 因此, 为了进一步探究滤柱对氨氮的吸附能力, 将通过降低进水氨氮质量浓度对其进行更深入的研究.

在第 130 天将 1 号滤柱进水氨氮质量浓度降至平均 1.53 mg/L, 由图 3(a) 可知, 出水氨氮仍满足标准中对氨氮的质量浓度限值. 为了更深入探究滤柱对氨氮的净化性能, 以运行至第 134 天时为例进行分析. 如图 8(a) 所示, 进水氨氮质量浓度为 1.54 mg/L, 20 cm 处氨氮为 0.47 mg/L, 可知有 0.47 mg/L 的氨氮透过最初的 20 cm 滤层进入滤层深处, 进水亚氮为 0 mg/L、硝氮为 0.14 mg/L, 20 cm 处亚氮和硝氮分别为 0 和 0.16 mg/L, 由图 8(b) 可知进水亚铁、锰、DO 分别为 11.94, 1.01 和 8.78 mg/L, 20 cm 处三者的质量浓度分别为 0.38, 0.98 和 7.03 mg/L, 计算可知在 20 cm 处 0.02 mg/L 的硝氮是通过硝化作用产生, 故在 20 cm 范围内有 1.05 mg/L 的氨氮被铁锰氧化物吸附去除, 通过吸附作用去除的氨氮约占进水氨氮的 68.18%. 此外, 由图 8(a) 可知, 在滤层 200 cm 处氨氮、亚氮和硝氮的质量浓度分别为 0, 0 和 0.63 mg/L, 由图 8(b) 可知, 在 200 cm 处亚铁、锰和 DO 分别为 0, 0 和 4.55 mg/L, 由此可知, 亚铁、锰、DO、氨氮、亚氮和硝氮在滤层 20 ~ 200 cm 内的变化量分别为 0.38, 0.98, 2.48, 0.47, 0 和 0.47 mg/L. 假设硝氮在此范围内经硝化作用增加, 单位质量浓度的氨氮经硝化作用形成硝氮所需的 DO 为 4.57 mg/L, 经计算可知所需的 DO 约为 2.486 mg/L, 与在此范围内消耗的

DO 相当, 故认为在滤层 20 ~ 200 cm 内氨氮是通过硝化作用去除. 由此可知, 共有 0.49 mg/L 的氨氮通过硝化作用去除, 生物作用去除的氨氮约占进水氨氮的 31.82%, 并且有 1.05 mg/L 的氨氮通过铁锰氧化物吸附作用去除.

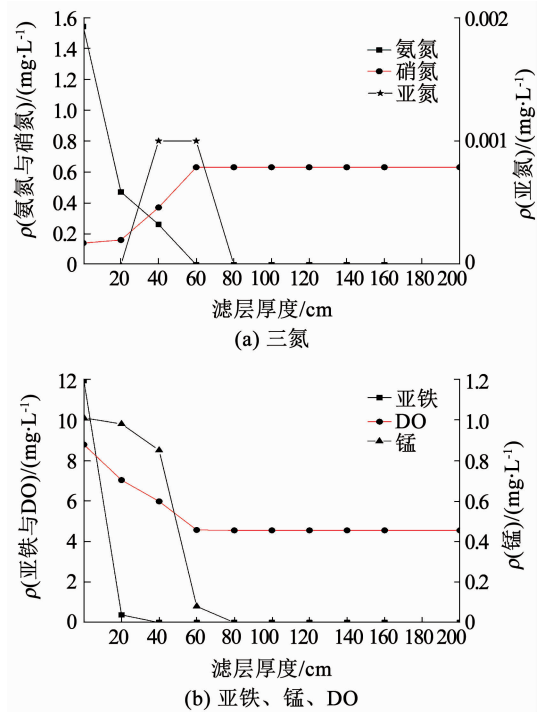


图 8 第 134 天时三氮、亚铁、锰、DO 沿程变化

Fig. 8 Variations of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ferrous, manganese, and DO concentrations in filter column on the 134th day

综合 2.3.1 和 2.3.2 分析, 当进水铁锰质量浓度 [Fe(II) 9.2 ~ 15.1 mg/L, Mn(II) 0.6 ~ 1.4 mg/L] 保持不变, 通过梯度调节进水氨氮质量浓度可知, 当进水氨氮质量浓度为 1.1 mg/L 时, 在滤层最上部 20 cm 内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮为 1.08 mg/L,

而通过生物作用去除的氨氮仅为 0.02 mg/L; 当进水氨氮质量浓度为 1.81 mg/L 时, 在滤层最上部 20 cm 内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮为 1.02 mg/L, 通过生物作用去除的氨氮为 0.66 mg/L; 当进水氨氮质量浓度为 1.54 mg/L 时, 在滤层最上部 20 cm 内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮为 1.05 mg/L, 通过生物作用去除的氨氮为 0.49 mg/L. 由此可知, 在此水质条件下, 提高进水氨氮质量浓度, 通过生物作用去除的氨氮增加, 在滤层最上部 20 cm 内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮约为 1 mg/L. 其原因是铁锰氧化物对氨氮的去除是通过吸附作用完成, 而铁锰氧化物作为吸附剂, 其吸附位是有限的, 所以, 当氨氮质量浓度增加时, 会有更多的氨氮进入滤层深处并通过生物作用去除. 本试验与前人试验^[2]对比可知, 在含铁锰氨地下水中氨氮的去除机理与进水水质相关.

3 结 论

1) 在含铁锰氨地下水中氨氮的去除机理与进水水质相关.

2) 在低温 (5 ~ 6 °C) 高铁锰氨 [Fe (II) 9.2 ~ 15.1 mg/L, Mn (II) 0.6 ~ 1.4 mg/L, NH₄⁺ - N 0.9 ~ 2.0 mg/L] 地下水净化工艺中, 当氨氮质量浓度小于 1.1 mg/L 时, 进水中的氨氮主要通过吸附作用去除.

3) 维持进水铁锰质量浓度不变, 提升进水氨氮质量浓度, 随进水氨氮质量浓度的升高, 氨氮通过生物作用去除的比例增加, 通过吸附作用去除的比例降低.

4) 在低温 (5 ~ 6 °C) 高铁锰氨 [Fe (II) 9.2 ~ 15.1 mg/L, Mn (II) 0.6 ~ 1.4 mg/L, NH₄⁺ - N 0.9 ~ 2.0 mg/L] 的水质条件下, 在滤层最上部 20 cm 内通过铁锰氧化物吸附去除的氨氮约为 1 mg/L.

参 考 文 献

[1] 武俊彬, 黄廷林, 程亚, 等. 催化氧化除铁锰氨氮滤池快速启动的影响因素[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1003
WU Junbin, HUANG Tinglin, CHENG Ya, et al. Exploration of the factors for the rapid start-up of the chemical catalytic oxidation filters for the simultaneous removal of iron, manganese and ammonia[J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 1003

[2] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5097
LI Dong, CAO Ruihua, YANG Hang, et al. Removal of high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater using single bio-filter[J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5097

[3] 李冬, 曾辉平. 高铁锰地下水生物净化技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015
LI Dong, ZENG Huiping. Biological purification technology of groundwater containing high concentrations of iron and manganese [M]. Beijing: China Architecture Building Press, 2015

[4] CAI Yan'an, LI Dong, LIANG Yuhai, et al. Autotrophic nitrogen removal process in a potable water treatment biofilter that simultaneously removes Mn and NH₄⁺ - N [J]. Bioresource Technology, 2014, 172: 226. DOI:10.1016/j.biortech.2014.09.027

[5] EDWARD H S. Surface complexation modeling of metal removal by recycled iron sorbent [J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124: 913. DOI:10.1061/(asce)0733-9372(1998)124:10(913)

[6] HESHAM A S, PHILIP R W. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α-FeOOH) [J]. Applied Surface Science, 1997, 108: 371. DOI:10.1016/s0169-4332(96)00609-5

[7] 赵达. 载铁膜沸石制备及其控制河道污染物的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015
ZHAO Da. Synthesis of iron oxide coated zeolite (iocz) and its experimental investigation on controlling river pollutants [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015

[8] EDWARDS M A, BENJAMIN M M. Adsorptive filtration using coated sand: A new approach for treatment of metal bearing wastes [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1989, 61: 1523

[9] 李冬, 路健, 梁雨雯, 等. 低温生物除铁除锰工艺快速启动与滤速的探求[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 82
LI Dong, LU Jian, LIANG Yuwen, et al. Quick start-up and filter speed searching of biological iron and manganese removal process [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 82

[10] MANN A T, MENDOZA-ESPINOSA L, STEPHENSON T. Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state conditions [J]. Water Research, 1999, 33(4): 1108. DOI:10.1016/s0043-1354(98)00301-7

[11] FDZ-POLANCO F, McNDEZ E, URUENA M A, et al. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification [J]. Water Research, 2000, 34(16): 4081. DOI:10.1016/s0043-1354(00)00159-7

[12] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动与运行 [J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1264
LI Dong, CAO Ruihua, YANG Hang, et al. Start-up and operation of biofiltercoupled nitrification and CANON for the removal of iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 1264

[13] 曹瑞华. 低温高铁锰氨氮地下水生物净化试验研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2018
CAO Ruihua. Removal of high iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater by bio-filter [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018

[14] 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 等. 滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响 [J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1236
ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Menghao, et al. Effect of filter speed and water quality on ammonia removal in groundwater containing iron, manganese and ammonia at low temperature [J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1236

[15] 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 等. 不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水

- 净化中氨氮去除途径[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 1
ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Menghao, et al. Ammonia nitrogen removal way in low temperature containing iron, manganese and ammonia groundwater purification process with different concentrations of iron and manganese[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 1. DOI:10.13227/j.hjcx.201912111
- [16] MICHALAKOS G D, NIEVA J M, VAYENAS D V, et al. Removal of iron from potable water using a trickling filter [J]. Water Research, 1997, 31(5): 991. DOI:10.1016/s0043-1354(96)00343-0
- [17] 李冬, 张杰, 王洪涛, 等. 除铁除锰生物滤层内铁的氧化去除机制探讨[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007(8): 1323
LI Dong, ZHANG Jie, WANG Hongtao, et al. Study on the mechanism of oxidation removal of iron in the biofiltration layer of iron removal[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007(8): 1323
- [18] 蔡言安. 含铁锰氨地下水生物净化试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015
CAI Yan'an. The research on biological purification of underground water containing ferromanganese ammonia nitrogen [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2015
- [19] CAI Yan'an, LI Dong, LIANG Yuwen, et al. Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis[J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 149. DOI:10.1016/j.biortech.2014.11.025
- [20] 李冬, 曾辉平. 高铁锰地下水生物净化技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015
LI Dong, ZENG Huiping. Biological purification technology of groundwater containing high concentrations of iron and manganese [M]. Beijing: China Architecture Building Press, 2015
- [21] 张杰, 李冬, 杨宏, 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, 2004
ZHANG Jie, LI Dong, YANG Hong, et al. Bio-fixed manganese removal mechanism and engineering technology [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2004
- [22] 程庆锋, 李冬, 李相昆, 等. 高铁锰氨氮地下水生物净化滤池的快速启动[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(8): 23
CHENG Qingfeng, LI Dong, LI Xiangkun, et al. Rapid start-up of biological purifying filter of groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(8): 23
- [23] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 低温高铁锰氨氮地下水两级生物净化工艺[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(2): 8
LI Dong, CAO Ruihua, YANG Hang, et al. Two-stage bio-purification technology of low temperature groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(2): 8. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201611124
- [24] 胡石, 甘一萍, 张树军, 等. 一体化全程自养脱氮(CANON)工艺的效能及污泥特性[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 111
HU Shi, GAN Yiping, ZHANG Shujun, et al. Performance and sludge characteristics of the CANON process [J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 111
- [25] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004
ZHENG Ping, XU Xiangyang, HU Baolan. New biological denitrification theory and technology [M]. Beijing: Science Press, 2004
- [26] 付昆明, 张杰, 曹相生, 等. 好氧条件下 CANON 工艺的启动研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1689
FU Kunming, ZHANG Jie, CAO Xiangsheng, et al. Study of CANON process start-up under aerobic conditions [J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1689

(编辑 刘彤)