

# 地下水除锰工艺探讨

周松良

(土木工程系)

**摘 要** 现有的地下水除铁、锰的常用工艺为锰砂接触氧化法,除铁效果较好,但对含锰较高的地下水除锰还不能达到饮用水标准.本文对锰砂接触氧化的试验资料进行分析,指出该法除锰的条件,对充氧方法和时间,接触时间以及滤速提出了建议.

**关键词** 接触滤池;氧化速度

**分类号** TU 991.112

我国广大地区的地下水含有铁和锰,大部分地区含铁量在 $10\text{mg/L}$ 以下,含锰量在 $1\text{mg/L}$ 以下,个别地方的含锰量达到 $7\text{mg/L}$ .江西省地下水含铁量水平一般,而含锰量常达到 $2\sim 3\text{mg/L}$ .目前常用的二级锰砂接触过滤法除铁、锰工艺,出水含铁量可稳定地达到标准(低于 $0.3\text{mg/L}$ ),而含锰量则往往达不到饮用水水质标准( $0.1\text{mg/L}$ ).超标的含锰量使以地下水为水源的自来水含有铁腥味和黑色沉渣,不适于生活饮用和工业用水,南昌某区地下水含铁和锰的水质见表 1.

表 1 南昌地下水含铁、锰水质表

| pH       | 碱度    | 硬度    | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | 游 $\text{CO}_2$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | 氨氮   | 总固体    |
|----------|-------|-------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|---------------|----------------|--------------------|------|--------|
| (mmol/L) |       |       | (mg/L)           |                  |                  |                 |                    |               |                |                    |      |        |
| 6.2      | 1.557 | 1.182 | 3.40             | 0.60             | 3.00             | 30.14           | 2.02               | 10.67         | $<2.00$        | 0.03               | 0.79 | 145.72 |

现在常用的二级接触过滤法工艺流程如图 1 所示.工艺流程中采用的曝气方式按除铁或除锰而应有所不同,只用于除铁可采用射流充氧,不需除 $\text{CO}_2$ ,而考虑除锰时,必须用敞开式曝气设备,如氧化水池,氧化塔等,除向水中充氧外,还要除去 $\text{CO}_2$ ,提高 pH 值.而有限的曝气要使二价锰氧化是不可能的.

铁和锰性质相似,以二价形态存在于地下水中,为溶解性的重碳酸亚铁 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 和重碳酸亚锰 $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ .开采的地下水在接触空气后,二价铁被溶解氧所氧化.一般含铁、锰的地下水的 pH 值常小于 7,经常规的曝气后 pH 上升约 0.5,在此条件下, $\text{Fe}^{2+}$ 可被氧化,而 $\text{Mn}^{2+}$ 的氧化只有在 pH 值大于 9.5 时才有可能,而且水中铁的存在对锰的氧化有干扰作用,因为铁的氧化电位比锰低,铁比锰容易被氧化(见图 2).

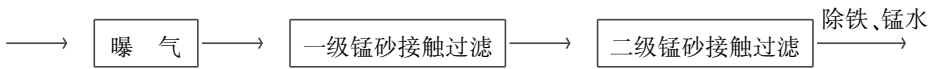
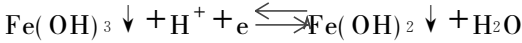
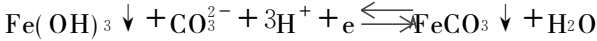
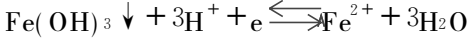
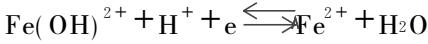
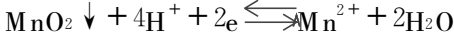


图1 接触过滤除铁、锰工艺

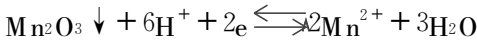
在  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化过程中放出  $\text{H}^+$ , 降低 pH 值, 对  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化不利:



锰的氧化也要放出  $\text{H}^+$ , 而且氧化所需的电极电位比较高, 如果原水中碱度不足, pH 值会下降:



上式反应要求  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化还原电位  $E \geq 1.334 - 0.118\text{pH}$ .



上式反应要求  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化还原电位  $E \geq 1.74 - 0.177\text{pH}$ .

$\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{pH} \leq 7.2$  且  $E \leq 1.334 - 0.118\text{pH}$  和  $E \leq 1.74 - 0.177\text{pH}$  时不会被氧化. 有试验表明: 对原水充分曝气使 pH 值由 7.1 升至 8.0, 在 24h 内  $\text{Mn}^{2+}$  含量没有下降.

本试验所用的生产性试验除铁、锰装置如图 3 所示.

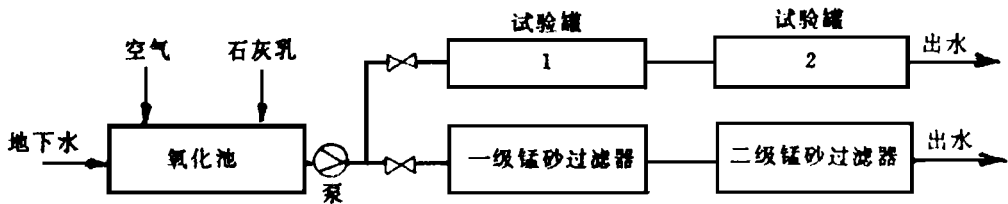
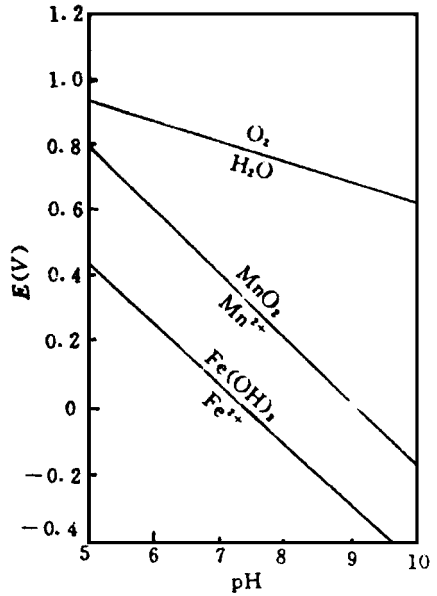


图3 生产性试验除铁、锰装置

地下水由深井泵提升经射流曝气器充氧后进入氧化池, 停留 30 min, 再加压经一级和二级锰砂过滤器(压力式)后进入水塔. 产水量为  $1000 \text{ m}^3/\text{d}$ , 生产过滤罐中装锰砂, 滤层厚 700 mm, 滤速  $23 \text{ m/h}$ . 试验罐两只串联, 直径 150 mm, 装锰砂厚度均为 1m, 滤速可调. 试验按照在氧化池中不加石灰乳和投加石灰乳(调节 pH 值)两种情况进行. 试验结果见表 2 及表 3. 在未投加石灰乳液时原水通过 30min 曝气, pH 值由 6.1 升到 6.6~6.7, 通过一级锰砂过滤, 含铁

图2  $\text{O}_2$ 、Mn、Fe 的  $E \sim \text{pH}$  图

量可达到饮用水标准( $\leq 0.3\text{ mg/L}$ ),而锰不能达到饮用水标准( $\leq 0.1\text{ mg/L}$ ),生产罐除锰效果很小,试验罐出水有效果但不稳定,第一组出水含锰量还偏高.试验资料说明,试验罐出水含锰量较低的原因是滤速低(约  $10\text{ m/h}$ )和滤层厚(两级共计  $2\text{ m}$ ),生产罐滤速  $23\text{ m/h}$ ,运行时只用了一级,未用二级.

表 2 试验情况表

| 水 样 |          | PH   | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | 总 Fe | $\text{Mn}^{2+}$ |
|-----|----------|------|------------------|------------------|------|------------------|
| 1 组 | 原水       | 6.10 | 0.28             | 1.32             | 1.60 | 3.20             |
|     | 进水       | 6.70 | 0.60             | 0.80             | 1.40 | 3.20             |
|     | 生产过滤罐出水  | 6.60 | 0.20             | 0.00             | 0.20 | 2.80             |
|     | 试验罐 1 出水 | /    | 0.16             | 0.00             | 0.16 | 0.24             |
|     | 试验罐 2 出水 | 6.50 | 0.28             | 0.00             | 0.28 | 0.32*            |
| 2 组 | 原水       |      | 0.20             | 1.80             | 2.00 | 3.00             |
|     | 进水       |      | 1.20             | 0.40             | 1.60 | 2.80             |
|     | 生产过滤罐出水  |      | 0.12             | 0.00             | 0.12 | 2.80             |
|     | 试验罐 1 出水 |      | 未测               | 未测               | 未测   | 未测               |
|     | 试验罐 2 出水 |      | 0.16             | 0.00             | 0.16 | 0.04             |
| 3 组 | 原水       | 6.10 | 0.30             | 1.70             | 2.00 | 2.40             |
|     | 进水       | 6.60 | 0.60             | 1.40             | 2.00 | /                |
|     | 生产过滤罐出水  | /    | /                | /                | /    | /                |
|     | 试验罐 1 出水 | 6.60 | 0.12             | 0.00             | 0.12 | 0.80             |
|     | 试验罐 2 出水 | 6.60 | 0.20             | 0.00             | 0.20 | 0.00             |

表 3 试验情况表(投加石灰调 pH)

| 水 样 |          | pH   | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | 总 Fe    | $\text{Mn}^{2+}$ | 滤速       |
|-----|----------|------|------------------|------------------|---------|------------------|----------|
| 1 组 | 进水       | 7.55 | 1.40             | 0.40             | 1.80    | 2.00             | 10.2 m/h |
|     | 生产过滤罐出水  | 6.80 | 0.06             | 痕                | 0.06    | 1.20             |          |
| 2 组 | 进水       | 7.80 | 1.60             | 0.40             | 2.00    | 2.00             | 25.5 m/h |
|     | 生产过滤罐出水  | /    | $<0.06$          | 0.00             | $<0.06$ | 1.00             |          |
|     | 试验罐 1 出水 | /    | 0.30             | 0.00             | 0.30    | 0.08             |          |
|     | 试验罐 2 出水 | /    | 0.24             | 0.00             | 0.24    | 痕                |          |
| 3 组 | 进水       | 7.80 | 1.60             | 0.20             | 1.80    | 1.40             | 10.0 m/h |
|     | 生产过滤罐出水  | 7.10 | 0.08             | 0.00             | 0.08    | 0.80             |          |
|     | 试验罐 1 出水 | 7.00 | 0.12             | 0.04             | 0.24    | 0.20             |          |
|     | 试验罐 2 出水 | 6.70 | 0.06             | 0.00             | 0.06    | 0.00             |          |

注:运行时生产过滤罐只用了一级,未用二级.

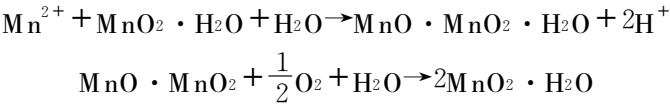
因此可以认为接触时间对除锰效果有较大影响.在投加石灰乳液提高原水 pH 值条件下的试验结果表明,pH 值对除锰有很大影响,提高 pH 值使除锰效果大为提高.二级试验罐出水可以达标,而二级生产罐仍不能达标.

用投加石灰乳液的方法提高处理水的 pH 值可以取得除锰效果,但设备庞大,操作不便,在日产  $1000\text{ m}^3$  规模条件下核算因投加石灰而增加的制水成本达  $0.12\text{ 元/m}^3$ ,如果将原水 pH 值提高到 9.5,出水还必须调整 pH 值,工艺复杂,制水成本太高.因此,除锰工艺必须设法提高

接触氧化的效率,研究接触氧化速率.

在氧化池中不能被氧化的  $Mn^{2+}$ , 在锰砂滤池中即取得一定的效果,说明接触过滤催化物质起很大作用,接触过滤除锰是生物,化学,物理等综合作用的结果.天然锰砂本身( $MnO_2$ )对  $Mn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  均有催化氧化作用,滤料表面的活性滤膜(高价铁锰混合氧化物  $Mn_xFe_y \cdot O_2 \cdot ZH_2O$ ) 和铁细菌的活性酶也是催化作用的重要因素.

锰砂对地下水中  $Mn^{2+}$  的氧化催化作用分为吸附和氧化两阶段,吸附速度较快,而氧化速度较慢,氧化速度是控制除锰效率的主要因素.



因为试验时间较长,滤层中已生成活性滤膜和铁细菌,除锰是三者共同作用下进行的.今按图 4 滤柱除锰过程推算除锰速率.

设滤层高为  $L$ , 含锰地下水从上往下过滤,在距表层以下  $x$  距离处取厚度  $dx$  滤层,进入滤层  $dx$  处含锰浓度  $[Mn^{2+}]$ , 穿出  $dx$  滤层处的含锰浓度为  $[Mn^{2+}] - d[Mn^{2+}]$ ,  $dx$  层内的含锰浓度梯度为  $\frac{d[Mn^{2+}]}{dx}$ , 已知反应速率与  $Mn^{2+}$  的浓度有关,可以写成

$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dx} = k[Mn^{2+}].$$

积分后得:  $[Mn^{2+}] = [Mn^{2+}]_0 \cdot e^{-kx},$

$$\lg \frac{[Mn^{2+}]_0}{[Mn^{2+}]} = 0.43kx.$$

式中  $k$  是接触催化除锰活性系数,  $k$  值可用试验方法求得:

$$k = (\lg \frac{[Mn^{2+}]_0}{[Mn^{2+}]} ) / 0.43x.$$

从试验资料看出,当进水 pH 值低、滤速高时除锰效果明显较差,说明反应与 pH 值,接触时间有关.因除锰必先除铁,且铁会影响  $k$  值,所以  $k$  是除铁、锰的综合活性系数.  $k$  值的计算见表 4. 表中显示在调节  $pH \geq 7$  和较低滤速时有较大的  $k$  值.

从表 4 看出,在滤速在 10 m/h 左右时,  $k$  值有一个相近的值,当滤速很高且 pH 值偏低时  $k$  值很小. 选用滤速为 10 m/h 左右的  $k$  值平均值:

$$k = \frac{1}{5} ( 2.145 + 1.110 + 0.738 + 0.807 + 1.40 ) = 1.240.$$

当原水  $[Mn^{2+}]_0 = 3 \text{ mg/L}$ , 出水  $[Mn^{2+}] = 0.1 \text{ mg/L}$ , 滤柱的高度应不小于:

$$l = \frac{\lg(3/0.1)}{0.43 \times 1.240} = 2.77 \text{ m}.$$

因除锰必先除铁,这里所得到的  $k$  值是除铁和锰的综合活性系数.从以上计算可知,用锰砂滤柱除铁、锰,在原水含锰量为 3 mg/L 水平上是有困难的,因为两级过滤的滤层总高度不大于 2m,原水最大的含锰量  $[Mn^{2+}]_0$  不得大于:

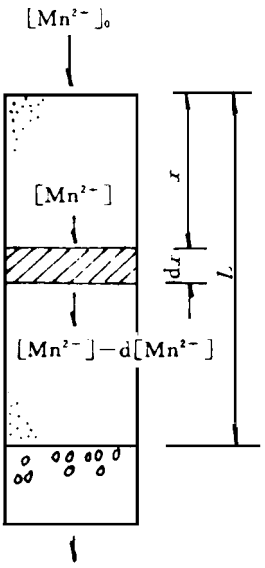


图 4 滤柱除锰示意图

表 4  $k$  值计算表

| 试验条件                          | $x=L$<br>(m) | $[Mn^{2+}]_o$ | $[Mn^{2+}]$ | $lg \frac{[Mn^{2+}]_o}{[Mn^{2+}]}$ | $k$   |
|-------------------------------|--------------|---------------|-------------|------------------------------------|-------|
| 滤速 23 m/h 天然锰砂<br>pH=6.1~6.6  | 0.70         | 3.20          | 2.80        | 0.058                              | 0.193 |
|                               | 0.70         | 2.80          | 2.80        | 0                                  | 0     |
| 滤速 9.5 m/h 天然锰砂<br>pH=6.1~6.6 | 2.00         | 2.80          | 0.04        | 1.845                              | 2.145 |
|                               | 1.00         | 2.40          | 0.80        | 0.477                              | 1.110 |
| 滤速 10.2 m/h<br>pH=7.6         | 0.70         | 2.00          | 1.20        | 0.222                              | 0.738 |
| 滤速 10 m/h pH=7.8              | 0.70         | 1.40          | 0.80        | 0.243                              | 0.807 |
| 滤速 10 m/h pH=7.8              | 1.00         | 0.80          | 0.20        | 0.602                              | 1.40  |
| 滤速 10 m/h pH=7.0              | 1.00         | 0.20          | 0           | /                                  | /     |
| 滤速 25.5 m/h *                 | 0.70         | 2.00          | 1.00        | 0.301                              | 1.00  |
| 滤速 25.5 m/h *                 | 1.00         | 2.00          | 0.08        | 1.398                              | 3.25  |

\* 加石灰调 pH 值,但未测定.

$$\frac{lg([Mn^{2+}]_o/0.1)}{0.43 \times 1.24} = 2 \text{ m},$$
$$[Mn^{2+}]_o = 1.2 \text{ mg/L}.$$

二价锰氧化反应速率与原水中  $Mn^{2+}$  浓度、锰砂  $MnO_2$  浓度、 $OH^-$  离子浓度和溶解氧分压诸因素有关,后三个因素设为常数,则有

$$-d \frac{[Mn^{2+}]}{dt} = k_1 [Mn^{2+}],$$

积分得

$$[Mn^{2+}]_t = [Mn^{2+}]_o \cdot e^{-k_1 t},$$
$$lg \frac{[Mn^{2+}]_o}{[Mn]_t} = 0.43 k_1 t$$

$k_1$  值计算表见表 5.

表 5  $k_1$  值计算表

| 进水<br>pH | 滤层厚<br>m | 滤速<br>m/h | 接触时间<br>min | $[Mn^{2+}]_o$ | $[Mn^{2+}]_t$ | $log \frac{[Mn^{2+}]_o}{[Mn^{2+}]_t}$ | $k_1$ |
|----------|----------|-----------|-------------|---------------|---------------|---------------------------------------|-------|
| 6.1~6.6  | 2.0      | 9.5       | 12.63       | 2.8           | 0.04          | 1.845                                 | 0.340 |
| 6.1~6.6  | 1.0      | 9.5       | 6.31        | 2.4           | 0.80          | 0.477                                 | 0.175 |
| 7.6      | 0.7      | 10.2      | 4.11        | 2.0           | 1.20          | 0.222                                 | 0.126 |
| 7.8      | 0.7      | 10.0      | 4.20        | 1.4           | 0.80          | 0.243                                 | 0.135 |
| 7.8      | 1.0      | 10.0      | 6.00        | 0.8           | 0.20          | 0.602                                 | 0.233 |
| 7.8      | 0.7      | 25.5      | 1.68        | 2.0           | 1.00          | 0.301                                 | 0.417 |
| 7.8      | 1.0      | 25.5      | 2.40        | 2.0           | 0.08          | 1.398                                 | 1.350 |

当 pH=6.1~6.6,  $k_1 = \frac{1}{2} (0.34 + 0.175) = 0.258$ .

当 pH=7.6~7.8,  $k_1 = \frac{1}{4} (0.222 + 0.243 + 0.602 + 0.301) = 0.342$ .

在不调整进水 pH 值时,含锰量从 3 mg/L 下降到 0.1 mg/L 所需接触时间:

$$t = \frac{\lg(3/0.1)}{0.43 \times 0.258} = 13.3 \text{ min}$$

而在过滤过程中,  $\text{OH}^-$  浓度与氧分压会下降, 要求接触时间更长, 一般条件下(滤速 10 m/h) 接触时间不会大于 12 min, 所以用接触过滤法不能使出水含锰量达标.

由以上分析可以认为, 锰的氧化反应须在  $\text{pH} \geq 7$  的条件下进行, 提高原水 pH 值可采用曝气法, 曝气应采用敞开的曝气氧化池, 以吹脱  $\text{CO}_2$ , 必要时投加石灰乳液.

接触氧化的时间与原水含铁和锰的浓度有关, 较高的含锰量必须限制滤速. 这使得压力滤罐的使用受到限制. 因为低的滤速使过滤面积增大而增加滤罐数量.

当采用接触时间为 15 min 时, 滤池(滤层以 1 m 计)的滤速应当限制在 4 m/h 以内. 这么低的滤速也使锰砂的使用受到限制, 因为锰砂价格昂贵. 不过石英砂滤池也可以使用, 经相当长(约 20 天)时间运行, 成熟的砂滤料中充满活性泥渣( $\text{MnO}_2$ ), 其功能与锰砂相同. 综合上述分析, 高含锰地下水处理工艺如图 5 所示, 其中氧化池停留时间为 20~30 min, 砂滤池滤速由试验确定.

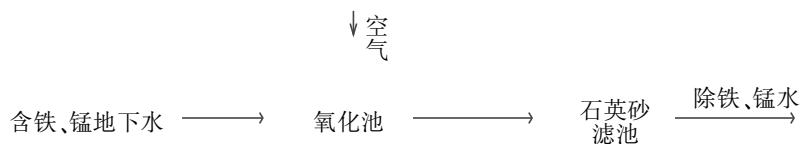


图5 接触氧化池除铁、锰工艺

## 参 考 文 献

- 1 许建华, 杨人隽, 王嘉宝编. 水的特种处理. 上海: 同济大学出版社, 1989. 145~184
- 2 哈尔滨建筑工程学院编. 地下水除铁. 北京: 中国建筑工业出版社, 1977. 61~63

# Make a Study on the Process of Demengazation of Grond Water

Zhou Songliang

(Civil Engineering Department)

**Abstract** In the case the ground water containing higher concentration of manganous ion, it is unable to be treated to achieve the sanitary standerd of drinking water by way of contact filtration process. In this paper analyze contact filtration process and improve it. result of analyses indicates indispensable conditions for Demengazation, and suggests the means of aeration and the values of aeration period, contact period and velocity of filtration.

**Key words** contact filtration tank; velocity of oxidation