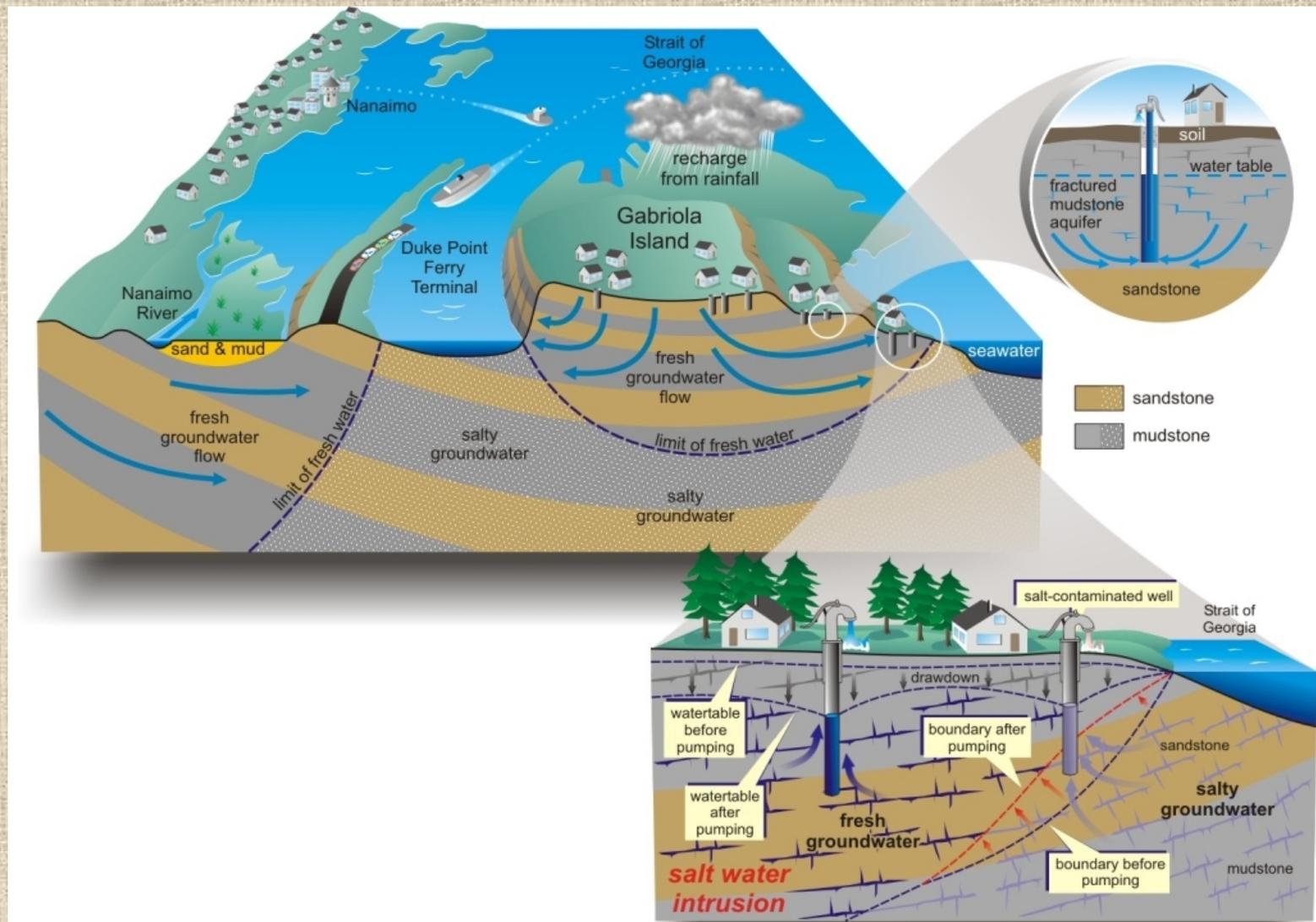


地下水处理技术



地下水处理技术

- 地下水除铁方法
- 地下水除锰方法
- 接触氧化法除铁、除锰工艺
- 生物法除铁锰
- 地下水除氟

□地下水除铁

- 含铁含锰地下水水质

- ❖ 我国含铁含锰地下水分布广泛，《生活饮用水卫生标准》规定：

铁 $< 0.3\text{mg/L}$

锰 $< 0.1\text{mg/L}$

- ❖ 我国部分地区的地下水

含铁量多在 $5\sim 15\text{mg/L}$ (20-50倍!)

含锰量多在 $0.5\sim 2.0\text{mg/L}$ (5-20倍!)

铁的合适用量

- 从出生到12岁为1毫克；少年男性为1.5毫克；少年女性为2.0毫克。
- 成年人每日因代谢损失的铁约为1毫克。成年男子为1.2毫克；妇女为1.8毫克；孕妇和乳母为2.8毫克。

铁中毒

- **长期饮用铁超标的水：会使人出现食欲不振、呕吐、发热、出汗、全身疼痛和倦怠等症状；**
- **摄入铁过多易于在肝、胰和淋巴结等处沉积，导致肝硬化和糖尿病，且可诱发癌症。**

锰中毒

- 锰中毒的**早期表现**为疲倦乏力、头昏头痛、记忆力减退、肌肉痛苦、心情上不稳定、郁闷或激动。跟着病况的开展又逐步呈现下肢有沉重感，走路晃动，语言不清或“口吃”，表情板滞。
- **晚期重症**又可呈现面具样面庞；肌肉僵直、肌张力增高；尤其是呈现明显的肢体震颤、书写艰难，字越写越小（又称“小字症”）；有的呈现发烧和呼吸艰难，但不能用抗生素医治。走路时身体前倾，后退行走更艰难。

□地下水除铁

- 地下水中的 Fe^{2+} 以 FeOH^+ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 或无机、有机络合的形式存在；锰一般以 Mn^{2+} 的形式存在

- 地下水除铁方法：

1. 自然氧化法
2. 接触过滤氧化法
3. 化学氧化法

- **空气自然氧化法**：不需投加药剂，滤池负荷低，运行稳定，原水含铁量高时仍可采用。但不适合于溶解性硅酸含量较高及高色度地下水。
- **化学氧化法**：适用于一切地下水。当 Fe^{2+} 量较低时，可取消沉淀池、絮凝池。缺点：形成的泥渣难以浓缩、脱水。
- **接触氧化法**：不需投药、流程短、出水水质好，但不适用于含还原性物质多及色度高的原水。

各种除铁方法的特点

除铁方法	工艺流程	特点	适用条件
自然氧化法	原水→曝气→反应→过滤 原水→曝气→反应→沉淀→过滤	除铁效果好，构筑物体积大，投资和运行费用高，应用较少	含铁量较高时；含有其他悬浮杂质需混凝处理时
接触氧化法	原水→曝气→过滤	流程简单，处理费用低，可进行压力过滤，应用较多	原水含铁量不高时
药剂氧化法	原水→加药混合→反应→过滤 原水→加药混合→反应→沉淀→过滤	除铁效果好，运行费用高，应用较少	原水中铁以络合形式存在，用空气中的氧难于氧化时

- 除铁所需的溶解氧量：

$$[O_2] = 0.14a [Fe^{2+}]$$

a—过剩溶氧系数， a =3-5。

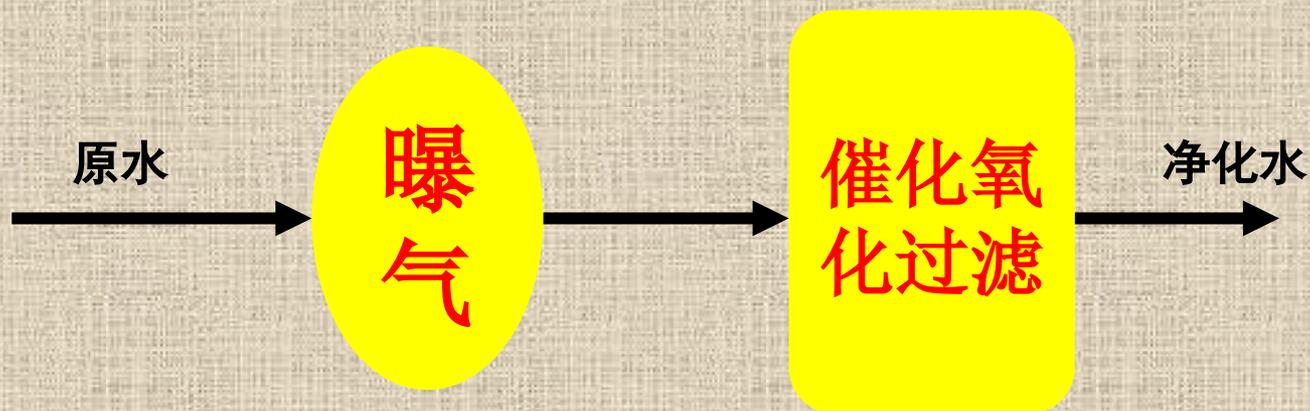
- 曝气的目的：

溶氧，散除CO₂，提高pH，增大氧化速度；

- 提高曝气效果的方法是增大气—水的接触面积。

□ 接触过滤氧化法

- 以溶解氧为氧化剂，以固体催化剂为滤料，加速二价铁的氧化。
- 含铁地下水经曝气后，进入滤池，二价铁先被吸附在滤料表面，后被氧化，氧化生成物（氢氧化铁覆盖膜）作为新的催化剂参与反应。属于自催化反应。





新型除铁除锰净水过滤介质 S S 滤料



净 化 水



高 铁 水

- 铁和锰化学性质相似，常共存于地下水中，但铁的**氧化还原电位**低于锰，**更容易被空气中的氧气氧化**，相同pH值时二价铁比二价锰的氧化速率快，以致影响二价锰的氧化，因此**地下水除锰比除铁困难**。

$$\varphi(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.771V$$

$$\varphi(MnO_2 / Mn^{2+}) = 1.23V$$

地下水经曝气充氧后，水中的二价铁离子发生如下反应：



实践证明，提高pH值可使氧化速率提高，如果pH值降低，氧化速度则明显变慢。

- 二价铁氧化有催化剂存在时，可大大缩短氧化时间。接触氧化法就是含铁地下水经曝气后，立即进入滤池，在滤料表面活性滤膜的催化作用下，将二价铁氧化成三价铁，并附着在滤料表面上。
- 经过曝气的含铁水流经新滤料时，初期出水含铁量较高，随着过滤的进行，在滤料表面逐渐生成深褐色的氢氧化铁覆盖膜即具有催化作用的活性滤膜，出水含铁量也逐渐降低，一段时间后达到最低。从过滤开始到出水达到处理要求这段时间，称为滤料的成熟期。

接触氧化除铁锰原理

- $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot (\text{OFe}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{OFe}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot (x-1)\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$
- $\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot (x-1)\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

- ❖ **喷淋式曝气装置**：将水以水滴或水膜形式分散于空气中。
- **莲蓬头或穿孔管曝气装置**：宜设于室外。下部有集水池。
- **板条式曝气塔**：填料不易堵塞，适用于高含铁地下水的曝气。
- **曝气接触曝气塔**：铁质沉积于填料表面，对二价铁有接触催化作用。填料易堵塞，适用于含铁量不高于10mg/L的地下水曝气。
- **机械通风式曝气塔**：曝气效果好，木板条填料不易为铁质堵塞，适用于高含铁地下水的曝气。

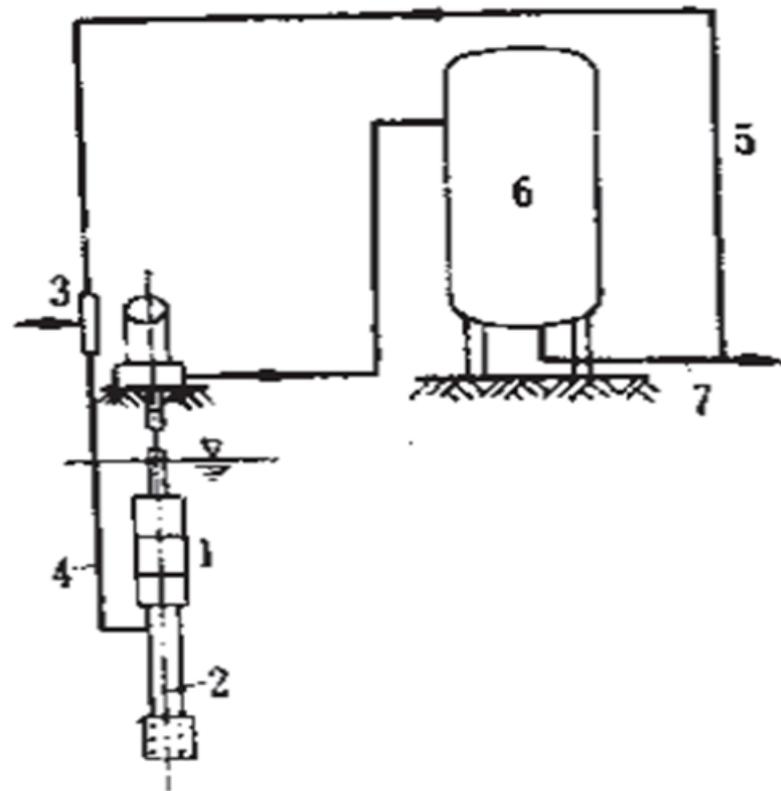


图 15-1 吸水管处水射器注气

1—深井泵，2—吸水管，3—水射器，4—气水混合液管，5—滤池出水管，
6—除铁滤池，7—除铁出水管

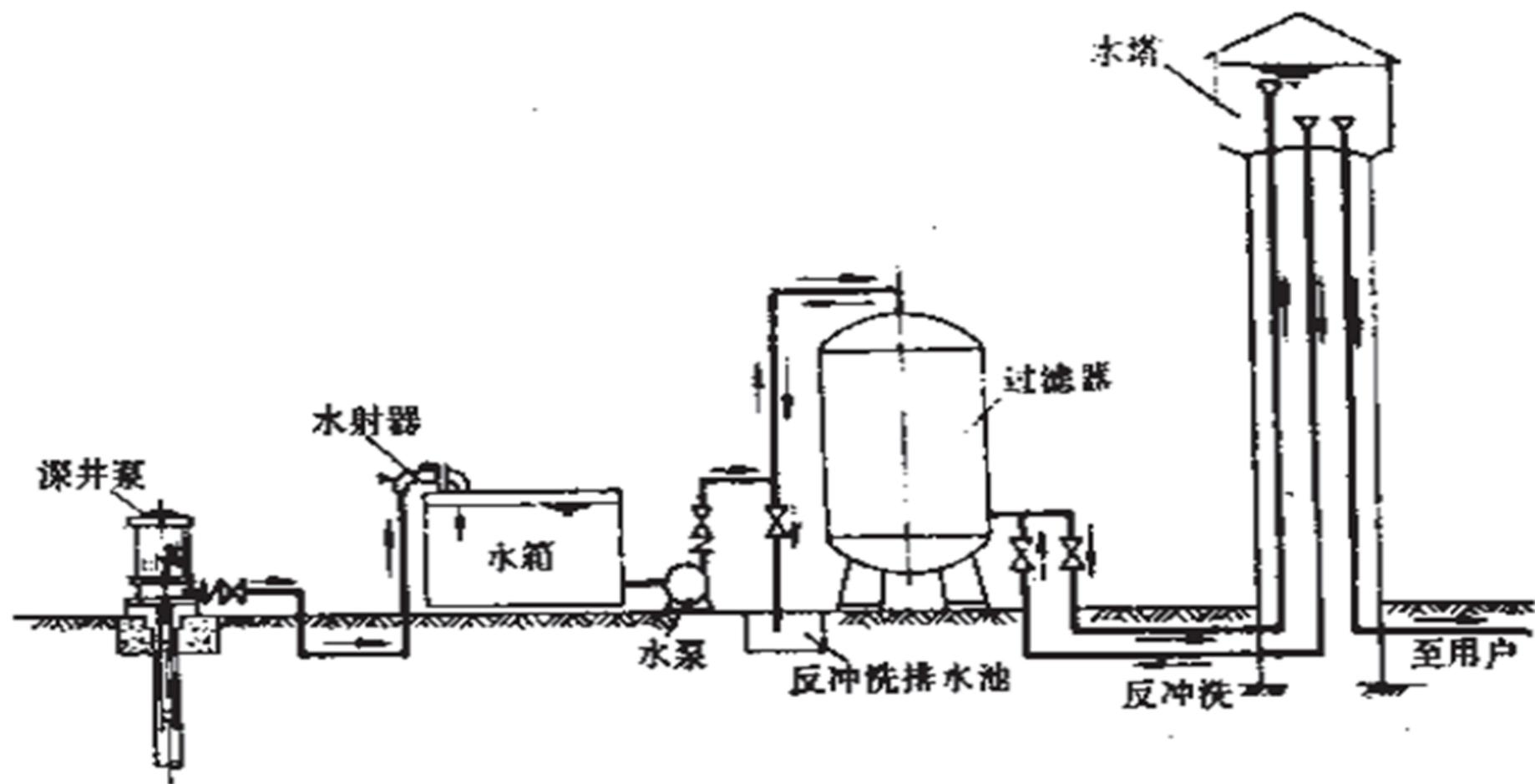


图 15-2 压水管处水射器注气

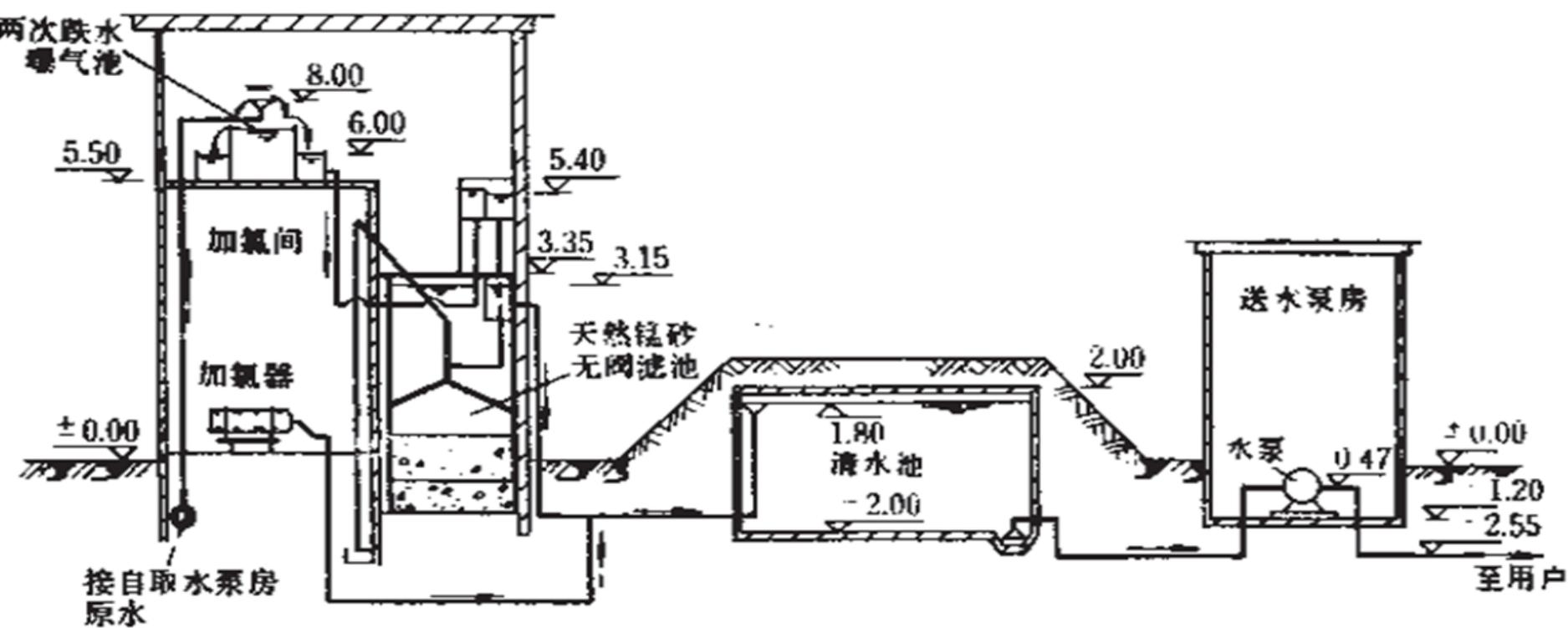
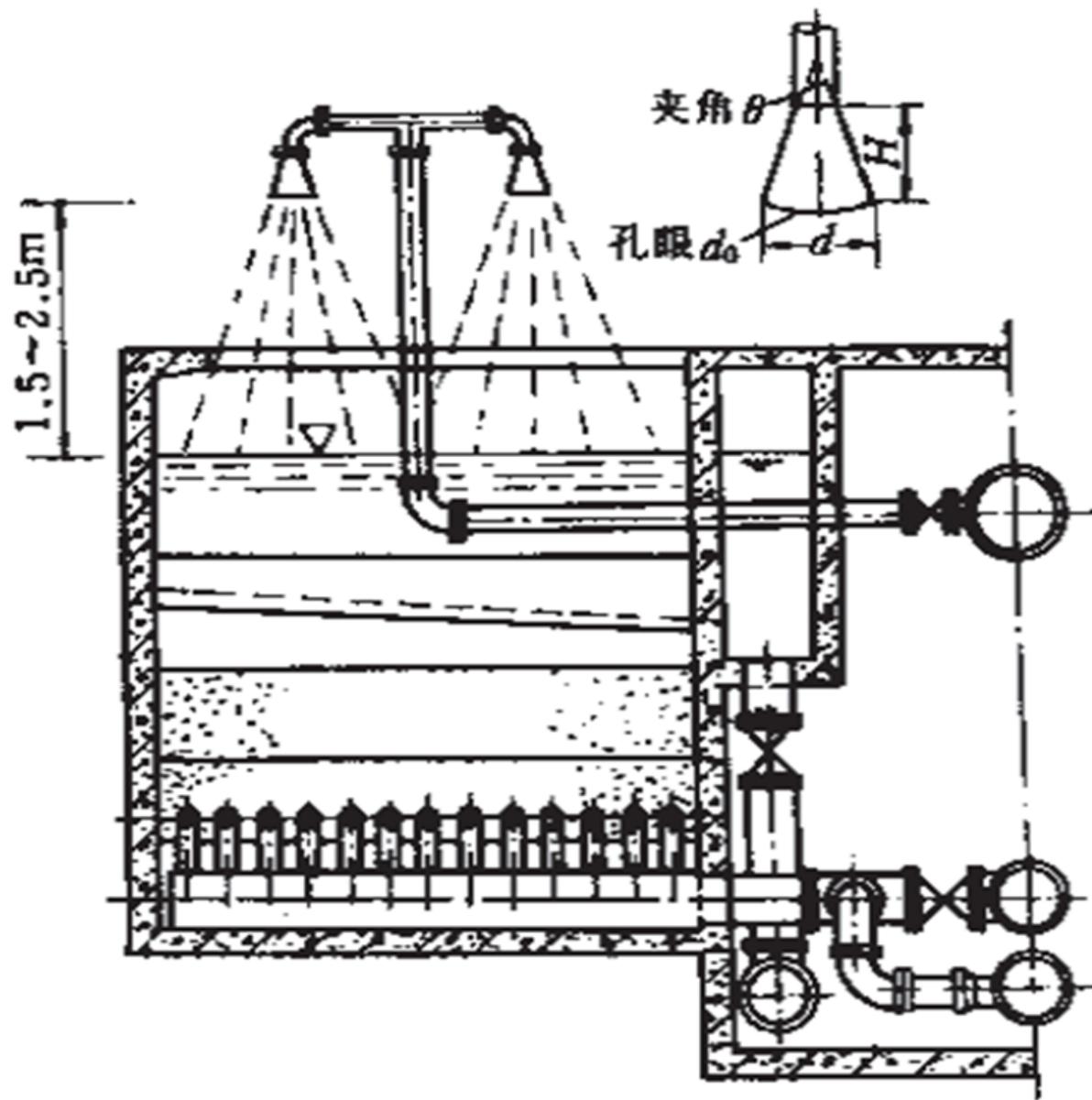
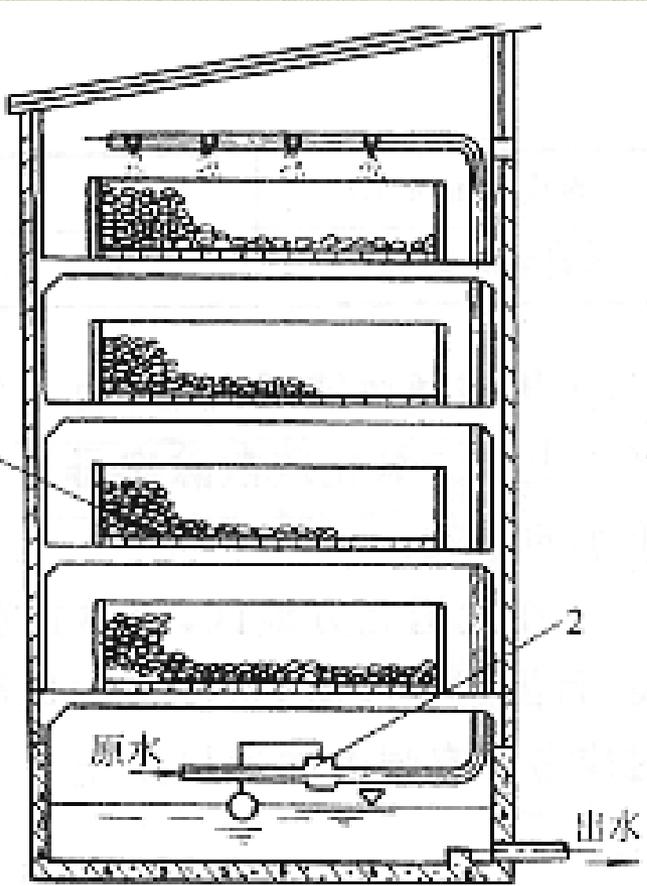


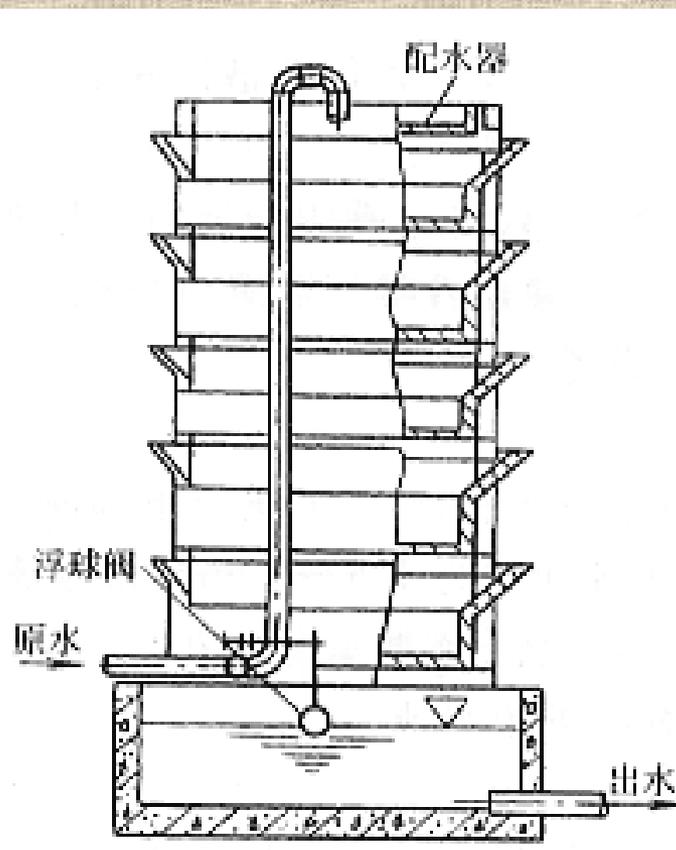
图 15-3 跌水曝气除铁工艺流程



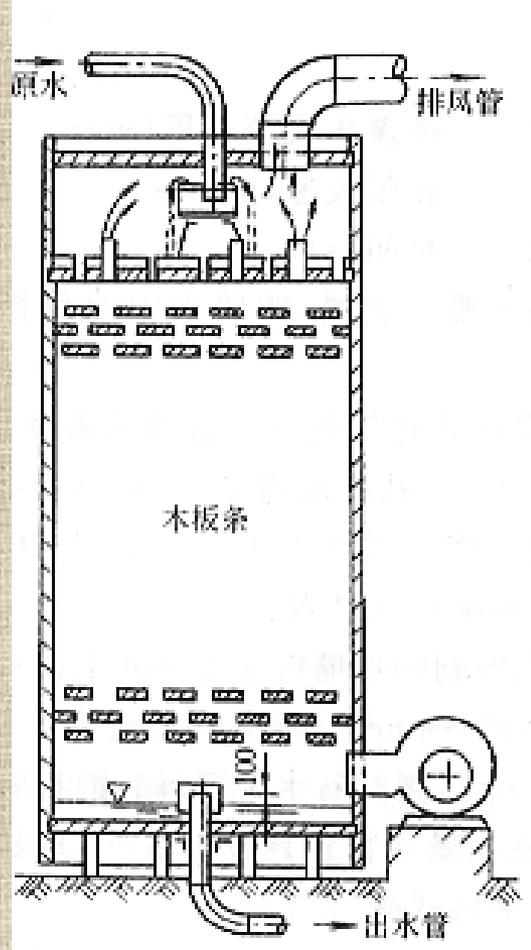


接触式曝气塔

1—焦炭层；2—浮球阀



板条式曝气塔



机械通风式曝气塔

曝气装置性能

表 15-4

曝气装置	溶氧饱和度 (%)	CO ₂ 去除率 (%)	适用的除 铁系统	传质特性		备 注
				表面积/容积	水容积比	
水射器 (文丘利管)	60~70		压力式,重力式	—	<0.9	
压缩空气曝气	30~70		压力式,重力式			须增加设备,管理较复杂
跌水曝气	30~50		重力式	—	0.2~0.5	
叶轮表面曝气	80~90	50~70	重力式	50~60	<0.9	需有机电设备,增加维修工作量
莲蓬头曝气	50~65	40~55	重力式	20~60	0.005	孔眼容易被铁质沉淀所堵塞

□ 氯氧化法

- 氯是比氧更强的氧化剂，氯与二价铁的反应式：

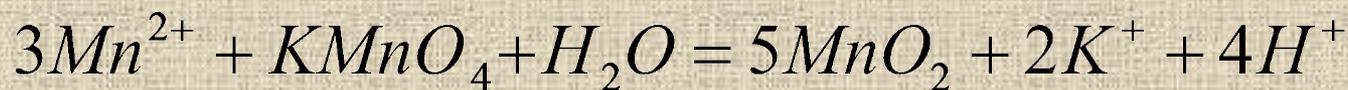


- 含铁地下水经加氯氧化后，通过絮凝、沉淀和过滤以去除水中生成的Fe(OH)₃。可根据水中含铁量的多少，对工艺进行取舍。

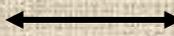
□地下水除锰方法

- 地下水中的锰以二价形态存在，**锰不能被溶解氧氧化，也难以被氯直接氧化。**
- **工程上采用的方法：**
 - **1. 高锰酸钾氧化法**
 - **2. 氯接触过滤法**
 - **3. 生物固锰除锰法**

1. 高锰酸钾氧化法：氧化性比氯强，由二价→四价



2. 氯接触过滤法:

- 含 Mn^{2+} 的地下水投氯后, 流经包覆着 $MnO(OH)_2$ 的滤层, ① Mn^{2+} 被 $MnO(OH)_2$ 吸附; ②在 $MnO(OH)_2$ 的催化作用下, 被氯氧化为 Mn^{4+} ; ③ Mn^{4+} 与滤料表面原有的 $MnO(OH)_2$ 形成化学结合物—新生的 $MnO(OH)_2$; ④新生的 $MnO(OH)_2$ 具有催化作用, 催化氯对 Mn^{2+} 氧化反应。
- 滤料表面发生: 吸附反应 再生反应交替循环, 完成除锰过程。

- 滤料: 天然锰砂, 对 Mn^{2+} 吸附能力强。

3. 生物固锰除锰法：

- 在pH 值中性范围内，依靠Mn²⁺氧化菌氧化作用。Mn²⁺吸附在细菌表面，在细菌胞外酶的催化作用下氧化成Mn⁴⁺
- 含锰地下水经曝气充氧后，进入生物除锰滤池；
- 滤池须接种除锰菌、培养、驯化。曝气采用跌水曝气等简单的充氧方式。

■ 地下水除锰工艺流程

(1) 高锰酸钾氧化法



(2) 氯接触过滤法



(3) 生物固锰除锰法



■ 影响除铁除锰的主要因素

1) 铁锰相互干扰

地下水中同时含有 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。

2) 水中溶解硅酸的影响

地下水中含有溶解性硅酸，其含量对曝气氧化除铁有明显影响。因为溶解性硅酸能与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面结合，形成稳定的高分子。生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒径小，凝聚困难。

3) 水的pH 值高，有利于向铁锰的氧化方向进行， pH 值高，除锰容易。接触氧化除铁，水的pH 在6.0以上，接触氧化除锰，水的pH 在7.0以上。

4) 有机物的影响

作为吸附剂和催化剂的熟砂滤料表面，当吸附了有机质后，降低了滤料的催化作用和氧化再生能力。

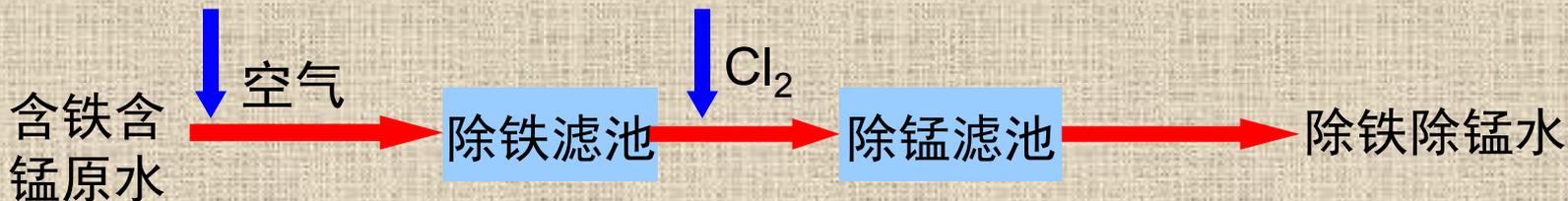
排除方法：在滤前水中连续加氯。

□除铁除锰工艺流程

以氯为氧化剂，根据 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 氧化还原电位的差异，先用氯氧化除铁，再用氯接触过滤除锰

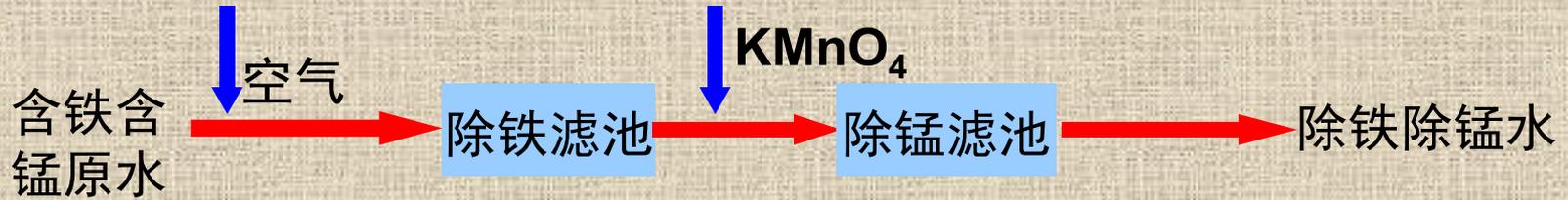


先以空气为氧化剂经接触过滤除铁，再投氯用氯接触过滤除锰。



□除铁除锰工艺流程

先以空气接触过滤除铁，再用高锰酸钾接触过滤除锰。



以空气为氧化剂的接触过滤除铁和生物固锰除锰相结合工艺。

生物滤池存在着除锰菌为核心的微生物，

除铁氧化机制：**接触氧化**。



□ 除铁除锰滤池

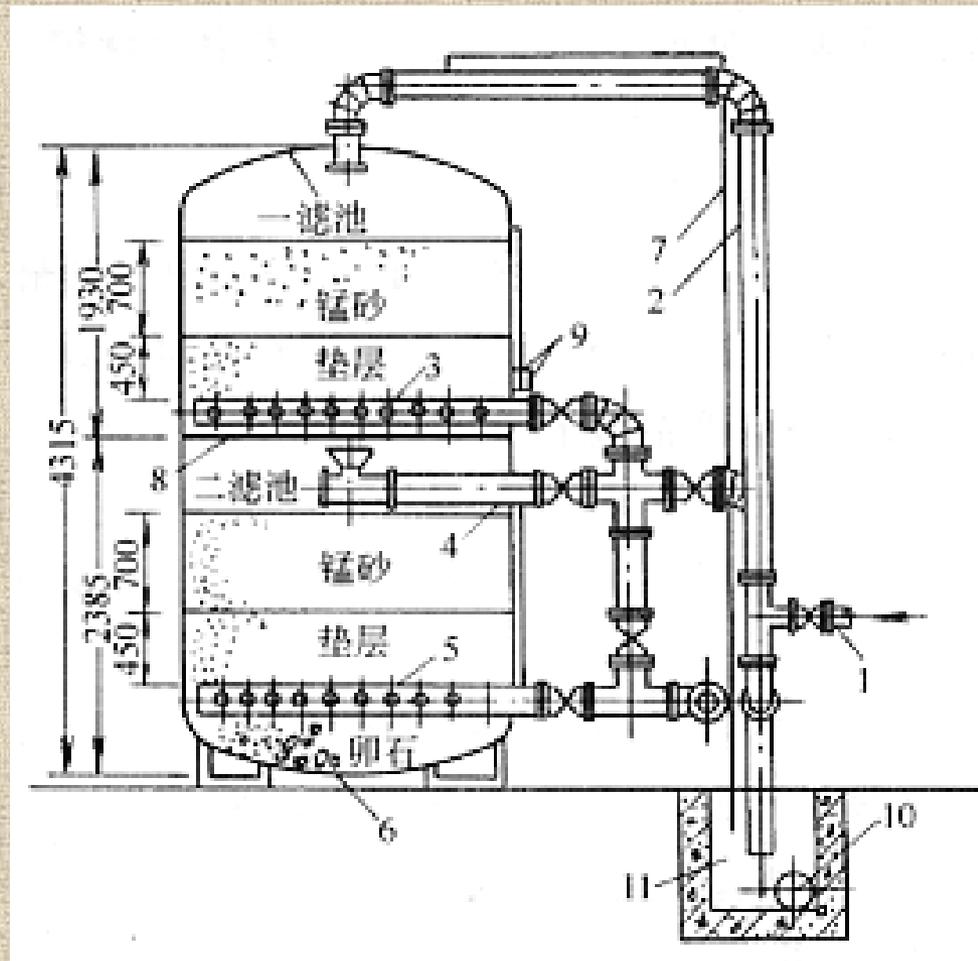
1. 滤池型式的选择

- **普通快滤池：**大中型水厂

- **压力滤池：**中小型水厂

双级压力滤池—两级过滤一体化

上层除铁，下层除锰，工作性能稳定，处理效果好，适用于铁锰中等含量的水厂。



1—来水管；2、4—进水和反冲洗排水管；
3、5—配水管；7—排气管；8—隔板；

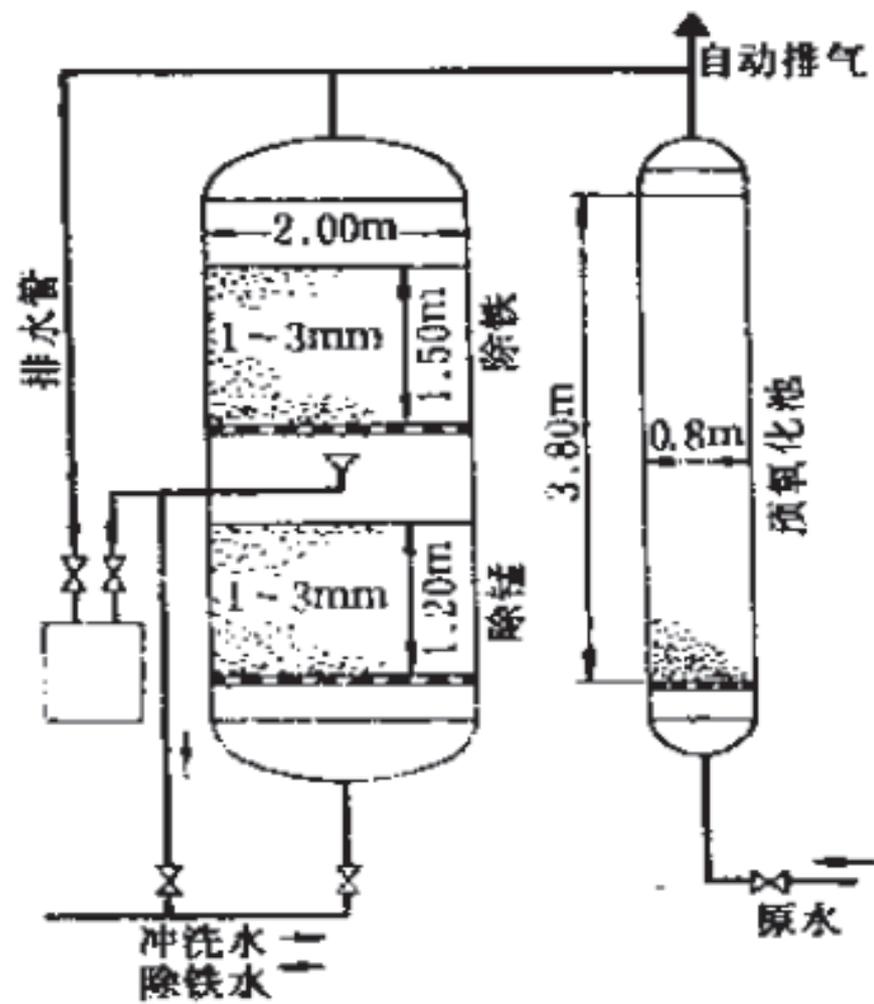


图 15-6 除铁除锰双层滤池

滤速	<ol style="list-style-type: none"> 1.除铁滤池一般为5~10m/h,含铁量高时应采用较低滤速 2.除铁除锰滤池和除锰滤池为5~8m/h
滤料	<ol style="list-style-type: none"> 1.主要有石英砂和天然锰砂(马山锰砂、乐平锰砂、湘潭锰砂等)。石英砂的成熟期较长,价格较低。锰砂在过滤初期出水水质较好,滤料成熟期较短,但价格稍高 2.天然锰砂滤料的粒径一般在最大1.2~2.0mm和最小0.6mm之间 3.石英砂最大粒径一般为1.2mm,最小粒径为0.5mm 4.双层滤料的无烟煤最大粒径为1.6~2.0mm,最小粒径为0.8~1.2mm,下层石英砂粒径同上 5.采用石英砂滤料和承托层时,级配和厚度可参照快滤池。用锰砂滤料时,上面较细的两层承托层须用同样粒径的锰砂石代替
滤层厚度	<ol style="list-style-type: none"> 1.一般为800~1200mm 2.同时除铁除锰的双层压力滤池,每层厚度为700~1000mm 3.双层滤料:无烟煤层300~500mm,石英砂层400~600mm,总厚度700~1000mm
反冲洗	<ol style="list-style-type: none"> 1.期终水头损失一般控制在1.5~2.5m 2.除铁滤池采用粒径为0.6~1.2mm锰砂滤料时,冲洗强度为18L/s·m²,粒径为0.6~2.0mm时为22L/s·m²。其膨胀率分别为30%和22%。冲洗时间为10~15min 3.除铁滤池用石英砂滤料时,冲洗强度一般为13~15L/s·m²,膨胀率为30%~40%,冲洗时间在7min以上 4.除锰滤池用天然锰砂时,冲洗强度为18~20L/s·m²,膨胀率为15%~25%;石英砂滤料时,冲洗强度为12~14L/s·m²,膨胀率为27%~35%。冲洗时间为5~15min

□ 除铁除锰滤料

1. 除一般要求外，要对铁和锰有较大的吸附容量和较短的“成熟”期。
2. **常用滤料：**石英砂、无烟煤、天然锰砂
 - ❖ 曝气氧化法除铁中——石英砂和无烟煤；
 - ❖ 接触氧化除铁中——优先选用天然锰砂，过滤初期出水水质好；
 - ❖ 接触氧化除锰中——优先选用马山锰砂，乐平锰砂、湘潭锰砂，成熟期短，容量大，过滤初期出水水质好。



接触氧化法存在问题（1）

- 接触氧化法的活性滤膜需要在运行过程中逐步形成，一般形成周期称为“成熟期”。实际应用中，不同的滤料成熟期各不相同，即使对同一种滤料，工艺参数控制的不同，成熟期也相差很大，使操作运行不易控制和管理。对一般建成后需要立即达到除铁锰效果的情况无法完成。

接触氧化法存在问题 (2)

- 除铁效果较好，但除锰效果较差，除锰机理有待于进一步发展与完善，尤其是当水中有铁锰的络合物时。地下水中铁锰共存时，一般先除铁后除锰，在铁锰含量都比较低的情况下(原水含铁浓度 $<2\text{mg/L}$ ，含锰浓度 $<1.5\text{mg/L}$)，单级接触氧化除铁除锰工艺可以同时去除铁锰；当原水铁锰含量较高时(含铁浓度 $>10\text{mg/L}$ ，含锰浓度 $>3\text{mg/L}$)，需要采用两级接触氧化除铁除锰工艺才能完成铁锰的去除。

□ 微生物氧化法

- 早先有研究证实一些微生物能够产生胞外聚合物如多糖、糖蛋白、脂多糖等具有大量阴离子的基团，与金属离子络合。微生物也可通过甲基化作用、螯合作用、吸收作用、氧化和还原作用等改变金属的价态，有些微生物还能通过生物转化作用或生理代谢活动使金属由高毒状态变为低毒状态。
- 20世纪80年代后期，我国的张杰院士等对除锰滤池进行了深入研究，发现滤沙表面有大量微生物繁殖，由此提出了生物催化氧化除铁的新思路，并于90年代在我国率先开展了地下水生物除锰新技术的理论及应用研究。

□生物法除铁锰机理

- 早期地下水除锰机理是通过高效的除铁工艺研究以及铁、锰本身相似的化学结构和性质等表象特征推得。经深入研究，发现生物除锰法中起催化作用的不是锰的氧化物而是微生物，氧化的主体是铁锰细菌。
- 因此，研究人员从微观上对微生物除锰的机理重新进行了深入分析，认为生物氧化除锰的一级氧化作用是通过锰氧化菌胞内的酶促反应实现的， Mn^{2+} 吸附在带负电的锰氧化菌细胞膜表面的胞外聚合物上，随之产生酶促反应。
- 氧化菌附近分泌的生物聚合物产生了碱性的微环境，从而发生简单的催化反应。

□生物法除锰过程

- 生物除锰的过程包括扩散、吸附和氧化3个阶段。
- 在**扩散阶段**， Mn^{2+} 由水中向生物膜表面扩散；
- 在**吸附阶段**，扩散到生物膜表面的 Mn^{2+} 通过范德华引力和细菌胞外分泌物被吸附到生物膜的表面上；
- 在**氧化阶段**，被吸附的 Mn^{2+} 被氧化为 MnO_2 ，该过程可能包含两个方面，一是在微生物周围及内部形成了一个碱性的微环境， Mn^{2+} 在扩散到微生物表面及进入生物膜内部的过程中，被水中溶解氧迅速氧化。二是吸附在生物膜表面的 Mn^{2+} 在微生物胞外酶的催化下被氧化成 MnO_2 。

- **在滤池中接种铁锰氧化细菌，经培养，熟料表面形成一个复杂的微生物生态系统，该系统存在着大量具有锰氧化能力的细菌。**
- **滤层的活性就来自于附着的锰氧化细菌的活性。细菌在载体上再生出新的吸附表面，从而使吸附、氧化、再生处于动态平衡。**

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/137140141050006056>