

论述与研究

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.21.001

## 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响

李圭白<sup>1</sup>, 杨海洋<sup>1</sup>, 仲琳<sup>2</sup>, 梁恒<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 中冶南方城市建设工程技术有限公司, 湖北 武汉 430077)

**摘要:** 采用3种不同浓度的二价铁污染成熟锰质活性滤膜,考察锰质滤膜活性对滤柱的长期除锰及除氨氮效能的影响。结果表明,增大二价铁浓度会影响锰质活性滤膜的催化氧化性能,导致出水锰浓度超标长达数月,但对氨氮的去除效能却无显著影响。活性滤膜恢复再生时间随着二价铁浓度的增大而延长,当进水二价铁浓度分别为5、10、20 mg/L时,滤柱的恢复再生时间分别为92、104和112 d。二价铁污染对铁锰氧化菌数量没有显著影响,在为期125 d的实验过程中,上层滤料表面铁锰氧化菌数量可达到 $10^5$  CFU/cm<sup>3</sup>,并持续增长,但除锰效果却显著恶化,可见在成熟砂滤柱内,活性滤膜的催化氧化性能在除锰过程中起着主要作用,而生物催化氧化作用是次要的。

**关键词:** 二价铁; 锰质活性滤膜; 锰; 氨氮; 地下水; 铁锰氧化菌

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)21-0001-06

## Effect of Manganese Oxides Film Activity on Removal Efficiencies of Manganese and Ammonia Nitrogen by Contact Oxidation

LI Gui-bai<sup>1</sup>, YANG Hai-yang<sup>1</sup>, ZHONG Lin<sup>2</sup>, LIANG Heng<sup>1</sup>

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. WISDRI City Construction Engineering & Research Incorporation Ltd., Wuhan 430077, China)

**Abstract:** The water containing three different concentrations of ferrous iron was used to contaminate the mature manganese active oxides film, and the effect of manganese oxides film activity on removal efficiencies of manganese and ammonia nitrogen from groundwater during long-term operation was investigated. The increase of ferrous iron concentration could affect the catalytic oxidation activity of the manganese active oxides film, resulting in the manganese concentration in the effluent exceeding the standard for several months. However, it had no significant effect on ammonia nitrogen removal. The regeneration time of manganese active oxides film increased with the increase of ferrous iron concentration. When the ferrous iron concentration in the influent was 5 mg/L, 10 mg/L and 20 mg/L, the regeneration time was 92 d, 104 d and 112 d, respectively. The iron and manganese oxidizing bacteria were less affected by the high concentration of ferrous iron. During the 125 days operation period, the number of iron and manganese oxidizing bacteria on the surface of the upper filter material reached  $10^5$  CFU/cm<sup>3</sup> and continued to increase. However, the removal efficiency of manganese

deteriorated significantly. Therefore, catalytic oxidation of the manganese active oxides film played a major role in the process of manganese removal, while the contribution of biotic oxidation was minor.

**Key words:** ferrous iron; manganese active oxides film; manganese; ammonia nitrogen; groundwater; iron and manganese oxidizing bacteria

地下水作为重要的水资源,目前已在我国越来越多的地区作为饮用水和工业用水水源,但地下水中过量的铁、锰和氨氮对日常生产和人民生活构成了危害<sup>[1]</sup>。地下水中的二价铁常与二价锰共存,我国某些地区的地下水中二价铁含量甚至高达几十mg/L,高含量铁的存在对锰和氨氮的去除存在显著影响<sup>[2]</sup>。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定铁、锰、氨氮含量最高限值分别为0.3、0.1、0.5 mg/L。由于二价锰的氧化还原电位较高,难以在天然水体条件下(pH值为6~8)通过溶解氧氧化作用去除。因此,溶解锰的有效、高效去除一直是地下水处理中面临的一个重要难题。

国内外进行了大量有关地下水除锰的研究。李圭白<sup>[3]</sup>于1958年发现长期运行的滤池滤料表面能生成一层具有催化作用的“锰质活性滤膜”,并认为接触氧化滤池中锰质活性滤膜除锰以化学催化氧化作用为主<sup>[4]</sup>。然而,刘德明等人<sup>[5]</sup>发现大量的铁锰细菌存在于除锰滤池的滤料上,并且能够通过分泌特定的生物酶对二价锰起到催化氧化作用,由此认为除锰机理是生物催化氧化作用。尽管诸多研究表明生物催化氧化和化学催化氧化均在除锰过程中起到了一定的作用,但究竟以哪种作用为主,每种作用对除锰的贡献量究竟有多大,尚需由实验来验证。而在实际工程应用中,有时稳定运行的除锰滤池会出现突发性漏锰现象,导致出水锰超标,对饮用水安全造成很大威胁。笔者以东北地区地下水中常见的突发性高浓度二价铁为诱因,通过添加氯化亚铁模拟含不同浓度二价铁的进水,探究了其对滤柱长期运行中除锰和除氨氮效能的影响,同时考察了微生物在其中的作用,以期为保障和维护除锰滤池的长期稳定运行提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置

实验在哈尔滨市阿城区水厂进行,以曝气后的地下水作为实验进水,具体水质如下:铁为1.20~3.50 mg/L,锰为1.15~1.61 mg/L,氨氮为0.38~0.64 mg/L,硬度(以CaCO<sub>3</sub>计)为214~332 mg/L,

总溶解性固体为640~760 mg/L, pH值为7.2~7.4, DO为6.5~8.6 mg/L,温度为3.6~8.9℃。

实验采用砂滤系统,滤柱采用4根内径为25 mm、高度为2 500 mm的有机玻璃柱。选用水厂长期运行的已具备高效除锰能力的锰砂作为滤料,其 $d_{80}$ 为1 mm,  $d_{10}$ 为0.62 mm,不均匀系数 $K_{80}$ =1.61, 填充有效滤层厚度为1 000 mm。下部承托层采用粒径为2~4 mm和4~8 mm的石英砂,填充厚度均为50 mm。曝气后原水经进水泵打入滤柱,以下向流方式进行过滤。本研究结合实际地下水给水厂的生产参数,设定过滤速度为5 m/h,反洗周期为24 h,反洗水强度为24 L/(m<sup>2</sup>·s),反洗时间为3~5 min。过滤装置如图1所示。

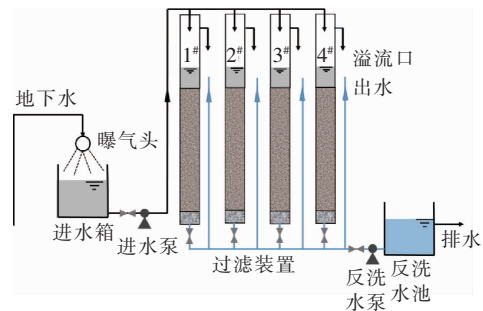


图1 砂滤系统装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental sand filter system

### 1.2 二价铁对锰质滤膜催化活性的影响实验

基于东北地区地下水中二价铁浓度普遍偏高,甚至高达20 mg/L以上的实际情况,并确保本实验中二价铁浓度能够对锰质活性滤膜有较为明显的影响<sup>[1]</sup>,采用4种不同浓度梯度的含铁水作为滤柱进水,实验重点考察了动态过滤情况下,原水中突发性高浓度二价铁对稳定运行除锰滤柱的影响。其中1#滤柱作为对照组,进水为曝气后的地下水;另配制二价铁浓度为5、10和20 mg/L的进水,分别对应2#、3#和4#滤柱。具体实验过程如下:首先取4 L地下水并持续向其中吹入10 min氮气,去除水中的溶解氧;随后向水中添加适量的FeCl<sub>2</sub>以配制含不同浓度二价铁的进水,充分混合均匀后泵入滤柱内,通过循环过滤方式对滤柱内的锰质滤膜进行充分的污

染,过滤过程中滤料完全浸没在过滤液内并持续24 h;最后,停止循环过滤并排空滤柱,继续通入曝气后地下水;经二价铁污染后,对4根滤柱进行长达125 d的常规过滤,测定进出水中的锰和氨氮浓度,考察突发性高浓度二价铁对滤柱除锰和除氨氮效能的影响,并分析活性滤膜被污染后为保障出水达标所需的恢复再生周期。

### 1.3 生物含量分析

为考察整体运行过程中滤柱内微生物对锰的去除作用,在二价铁污染后的第2、50和100天测定滤柱上层(滤柱自下而上1100 mm处)和下层(滤柱自下而上300 mm处)滤料上的铁锰氧化菌数量。选用Winogradsky液体培养基进行铁锰氧化菌的培养,培养基配制方法如下:将 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.5 g/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0.5 g/L)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0.5 g/L)、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.5 g/L)、 $\text{CaCl}_2$  (0.2 g/L)以及柠檬酸铁铵(10 g/L)溶解于1 L去离子水中,通过添加NaOH将pH值调节至6.8~7.2。配制浓度为0.85%的NaCl溶液作为稀释液。接种前将稀释液和培养基置于高温灭菌箱内充分灭菌,设置灭菌温度为121℃,灭菌时间为15 min。选取1 cm<sup>3</sup>特定过滤天数的滤料作为接种样品,加入去离子水至10 mL,经过超声振荡后使负载生物膜脱落,以悬浮液作为原始接种样品(浓度梯度记为10<sup>0</sup>)。向装有45 mL稀释液的锥形瓶中加入5 mL原始接种样品并充分混合振荡,浓度梯度记为10<sup>-1</sup>,之后按照此方法分别配制浓度梯度为10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup>的接种悬浮样品。铁锰氧化菌数量的测定采用多管发酵法,依次从5个梯度的接种样品中取1 mL悬浮样品,注入到含有5 mL培养基的试管中,置于30℃培养箱内培养14 d,依据MPN方法进行铁锰氧化菌计数。每个梯度接种5个平行样品。

### 1.4 检测项目与方法

实验期间每2 d检测1次DO、pH值、水温、锰、氨氮、铁等指标。水样首先经过0.45 μm膜过滤,滤后液加入硝酸酸化保存待测。铁采用二氮杂菲分光光度法测定;锰采用过硫酸铵分光光度法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;DO和pH值采用在线测定仪检测;温度采用温度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二价铁对滤柱除锰效能的影响

各滤柱进出水中的锰浓度如图2所示。实验期

间进水锰浓度在1.18~1.72 mg/L之间。未经二价铁污染的对照组(1<sup>#</sup>滤柱)保持着稳定的除锰效果,出水锰浓度始终低于0.10 mg/L。相比之下,被二价铁污染的滤柱中,锰质滤膜对锰的去除效果均受到一定程度的影响。2<sup>#</sup>滤柱在二价铁污染后的初期阶段(0~30 d)出水锰浓度有轻微升高;至第50天,出水锰浓度升高到0.12 mg/L,之后出水锰浓度迅速升高,并在第65天升至0.24 mg/L(峰值);随后在66~92 d,出水锰浓度逐渐回落至0.07 mg/L,并在之后的运行中稳定在0.10 mg/L以下。3<sup>#</sup>滤柱的出水锰浓度变化趋势整体与2<sup>#</sup>滤柱相似,在第38天发生出水锰浓度超标现象;随后出水锰浓度迅速升高,并在第55天达到峰值(0.35 mg/L);而后出水锰浓度逐渐回落,于第104天降至0.08 mg/L。4<sup>#</sup>滤柱在第30天出水锰浓度超标并持续升高,第65天出水锰浓度升至0.66 mg/L,随后逐渐回落,于第112天重新降至0.09 mg/L。

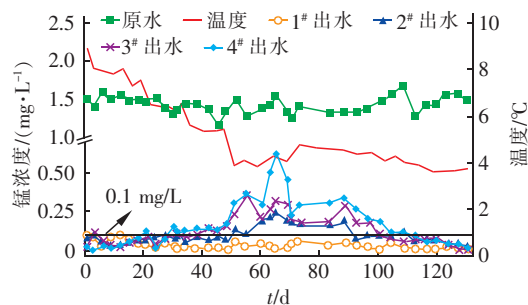


图2 滤柱进水和出水中的锰浓度

Fig. 2 Manganese concentration in influent and effluent of four sand filters

锰质活性滤膜主要是由高价锰为主的化学物质组成的具有特殊结构的催化物质。铁的氧化还原电位比锰低,所以二价铁是高价锰(三价、四价锰)的还原剂。笔者团队用含二价铁的溶液浸泡锰质滤膜,观察到二价锰的溶出以及锰质滤膜催化活性的丧失。由特殊结构的高价锰等物质构成的催化剂,其中高价锰被二价铁还原溶出,催化剂的化学结构必然遭受破坏。将二价铁溶液改为含锰水,滤膜的催化氧化除锰功能并不能得到恢复,其恢复有待于新的锰质活性滤膜的重新生成,这需要很长时间(甚至达数月)。所以,二价铁对活性滤膜中高价锰的还原溶出,对锰质滤膜的催化作用无疑是破坏性的。我国含铁含锰地下水中,二价锰浓度一般不超过1.0~1.5 mg/L,二价铁浓度一般不超过10~15



mg/L,所以采用5、10、20 mg/L的二价铁进行实验是有代表性的。二价铁对锰质滤膜的还原溶出,是二价铁对锰质滤膜催化性能破坏的直接证据。笔者团队在溶出实验中采用的二价铁浓度甚至低至1.0 mg/L,也观察到锰质滤膜中有二价锰溶出,但溶出量较小,影响不大<sup>[6]</sup>。

由于地下水水温常年偏低,在长达125 d的运行过程中,原水温度在3.6~8.9℃之间,且水温随运行时间逐渐降低。对照运行过程中3根滤柱出水中锰浓度的变化,可见本研究中温度对滤柱除锰效能的影响并不显著(见图2)。

图3为2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>滤柱出水锰浓度开始超标时间、持续超标天数及锰质滤膜催化活性恢复再生周期。可以看出,增大二价铁浓度,活性滤膜受到的污染加剧,相应滤柱的出水锰浓度开始超标的时间提前,而持续超标天数和再生周期逐渐增长。2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>滤柱开始超标的时间分别为第50、38和30天,而持续超标天数则分别为42、66和82 d,4<sup>#</sup>滤柱的超标天数约为2<sup>#</sup>滤柱的两倍,可见二价铁污染锰质滤膜后对除锰效果的影响是多么严重。我国大多数地下水给水厂采用单级滤池除铁除锰,滤池下层的除锰带易受到二价铁污染,应引起特别关注。

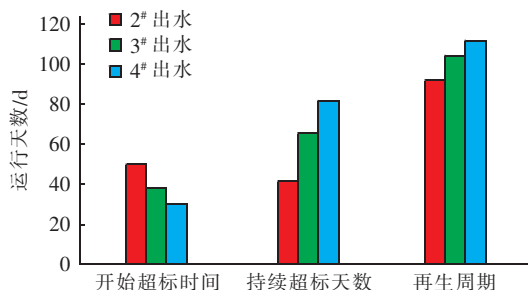


图3 滤柱出水锰浓度的超标时间及再生周期

Fig.3 Manganese leakage period and manganese oxides regeneration period of four sand filters

## 2.2 二价铁对滤柱除氨氮效能的影响

各滤柱进出水中氨氮浓度的变化见图4。二价铁污染活性滤膜后,滤柱对氨氮的去除效能并没有受到显著影响。原水中氨氮浓度比较低,在0.30~0.65 mg/L之间;4根滤柱的出水氨氮平均浓度均在0.12~0.13 mg/L之间,平均去除率为67%~71%,氨氮在2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>滤柱中的去除效果较为相近,可见锰质滤膜活性受到污染并未对滤柱内氨氮的去除起到不利作用。在前100 d,对照组1<sup>#</sup>滤柱的氨氮去除

效果(去除率为68%)略高于其他3根滤柱(去除率分别为64%、65%和64%);而在100~125 d,4根滤柱对氨氮的去除效果进一步增强,且滤柱之间的氨氮去除率差异更小。由此表明,成熟滤柱对氨氮的去除不是由锰质活性滤膜的催化氧化作用主导的。Zheng等人<sup>[7]</sup>研究发现,砂滤柱内的氨氮主要是通过氨氧化菌催化氧化作用去除的。在本实验中,前100 d内2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>滤柱的氨氮去除率无显著差异,表明进水中的二价铁即使达到20 mg/L,对氨氧化菌也没有显著的抑制作用,但二价铁污染过程中有可能引起部分包含有氨氧化菌的锰氧化物脱落,这可能是导致前100 d氨氮去除效能略低的原因。

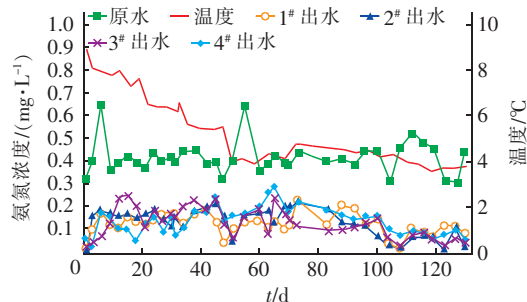


图4 滤柱进水和出水的氨氮浓度

Fig.4 Ammonia nitrogen concentration in influent and effluent of four sand filters

## 2.3 滤柱内铁锰氧化菌数量分析

2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>滤柱上层和下层滤料表面的铁锰氧化菌数量如图5所示。

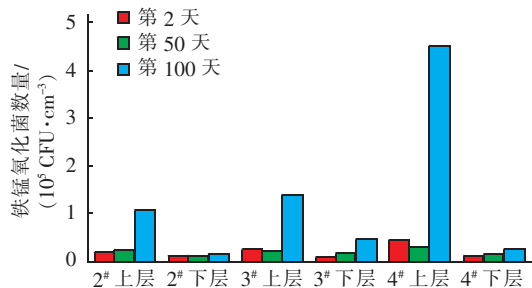


图5 滤柱不同天数、不同位置的铁锰氧化菌数量

Fig.5 Amount of iron and manganese oxidizing bacteria on different layers of sand filters at certain operation days

由图5可以看出,3根滤柱上层滤料表面的铁锰氧化菌数量普遍高于下层滤料。在第2、50和100天,2<sup>#</sup>滤柱上层滤料表面的铁锰氧化菌数量分别为16 500、25 000、110 000 CFU/cm<sup>3</sup>,而下层滤料分别为9 500、11 500、15 000 CFU/cm<sup>3</sup>;3<sup>#</sup>滤柱上层滤料表面的铁锰氧化菌数量分别为25 000、20 000、

140 000 CFU/cm<sup>3</sup>,下层滤料分别为7 500、15 000、45 000 CFU/cm<sup>3</sup>;4#滤柱上层滤料表面的铁锰氧化菌数量分别为45 000、30 000、450 000 CFU/cm<sup>3</sup>,下层滤料分别为11 500、16 500、25 000 CFU/cm<sup>3</sup>。尽管在第100天3根滤柱上层滤料表面的铁锰氧化菌数量比第2天和第50天有较明显的增长,按照生物机理,除锰是铁锰氧化菌催化氧化作用为主,但在本实验中,铁锰氧化菌数量不断增长,而除锰效果却明显恶化,这说明铁锰氧化菌与除锰效果之间的相关性不大,即滤料表面锰质活性滤膜的化学催化氧化对锰的去除起到了主要作用。

## 2.4 成熟滤柱内的除锰机制

目前关于砂滤柱的除锰机理主要有生物催化氧化除锰和化学催化氧化除锰。生物除锰理论认为,水中二价锰首先通过扩散作用吸附于铁锰氧化菌表面,随后在生物酶的催化作用下水中溶解氧将二价锰氧化为高价锰,并从水中析出,最后被过滤截留去除。基于这种理论,除锰效果应与铁锰氧化菌的数量具有相关性,但迄今有关生物机理提出的证据却显示除锰效果与铁锰氧化菌数量的对数值有相关性<sup>[8]</sup>。2017年,Bruins<sup>[9]</sup>在对100个生物除锰水厂的考察中发现,所有滤池中都存在着具有催化氧化活性的锰质活性滤膜,并且发现滤料成熟稳定运行500 d后,生物作用变得不再重要;2014年,Guo等人<sup>[10]</sup>通过向滤柱内投加高锰酸钾对进水中的二价锰进行氧化,并通过过滤作用成功在滤料表面负载了锰质活性滤膜,而后分别在不灭菌和灭菌条件下,进行了为期1年的对比实验,考察两个滤柱对地下水中锰的去除能力,结果发现,虽然未经灭菌的滤柱中测得了大量的铁锰氧化菌,但两个滤柱在除锰效能上没有显著差异,这表明生物作用的贡献并不显著。为区分生物催化氧化作用和锰质活性滤膜的化学催化氧化作用,笔者也曾于2017年用青霉素与饱和食盐溶液对成熟除锰滤料上的铁锰氧化菌进行有效灭活<sup>[4]</sup>,结果表明,锰质活性滤膜的化学催化氧化作用在成熟滤柱的除锰过程中起着主导作用,这与张吉库<sup>[11]</sup>和宫喜君<sup>[12]</sup>的实验结果相似。

事实上,在我国数十年来基于接触氧化除锰理论下兴建的大量水厂中,滤料滤层中无一例外均检测到锰质活性滤膜的生成。化学催化氧化除锰理论主要认为:锰质活性滤膜首先对水中二价锰进行吸附,然后在活性滤膜催化氧化作用下将水中二价锰

氧化为高价锰,最终从水中析出并通过过滤方式截留去除。整个过程中生成的高价锰化合物作为新的催化剂又参与反应,所以接触氧化滤池中锰的去除是一个自催化氧化过程。滤料表面活性滤膜对锰的吸附速率和催化氧化速率之间的动态平衡决定了滤柱的除锰效能。在本实验中,当二价铁对活性滤膜造成一定程度的破坏时,催化氧化速率降低,使氧化速率小于吸附速率,随着过滤的进行,滤料表面吸附的二价锰会逐渐趋于饱和,最终导致出水锰浓度超标。随着过滤的不断进行,滤料表面的锰氧化物不断再生,活性滤膜不断积累,氧化速率不断提高,当氧化速率超过吸附速率时,出水锰浓度便开始降低,因此在活性滤膜的除锰效能受到影响到恢复再生过程中出现了一个出水锰浓度峰值。本实验数据也证明了二价铁对锰质活性滤膜的污染会导致长达数月的恢复再生时间。尽管活性滤膜被污染前和再生过程中检测到有较高数量的铁锰氧化菌,但除锰效果却显著恶化,即铁锰氧化菌数量与锰去除率之间没有明显的相关性。在实际生产中,为保障滤池能够长期稳定除锰,应尽量避免除锰滤池进水中二价铁或还原性物质对锰质滤膜的污染。

## 3 结论

由于长期不了解水中二价铁对锰质滤膜污染后果的严重性,导致不少水厂出水锰不达标,已成为一个严重的工程问题,本文首次系统地研究了二价铁污染对成熟锰质滤膜活性的影响。

① 二价铁作为还原剂对高价锰起到还原作用,导致锰质活性滤膜的催化物质被破坏,催化活性降低,进而造成出水锰浓度长期超标,恢复再生周期长达数月。

② 二价铁对滤层中的铁锰氧化菌数量没有显著影响,尽管滤柱再生过程中铁锰氧化菌不断增多,上层滤料表面的铁锰氧化菌数量都达到了10<sup>5</sup>数量级,然而除锰效能却显著恶化,表明锰的去除主要与锰质活性滤膜的催化氧化活性有关,而与铁锰氧化菌数量相关性不大。

③ 二价铁对滤柱除氨氮效果影响不大,氨氮的去除并不是主要依靠锰质活性滤膜的催化氧化作用,而是与生物作用相关。

## 参考文献:

[1] 李圭白,杜星,余华荣,等. 关于创新与地下水除铁除

- 锰技术发展的若干思考[J]. 给水排水, 2016, 42(8): 9-16.
- Li Guibai, Du Xing, Yu Huarong, *et al.* Some thoughts on innovation and development of iron and manganese removal technology from groundwater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42 (8): 9-16 (in Chinese).
- [2] Du X, Liu G Y, Qu F S, *et al.* Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling [J]. Desalination, 2017, 403: 97-106.
- [3] 李圭白. 关于用自然形成的锰砂除锰的研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1979(1): 60-65.
- Li Guibai. Study on the removal of manganese from naturally formed manganese greensand [J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 1979(1): 60-65 (in Chinese).
- [4] 李圭白, 梁恒, 余华荣, 等. 锰质活性滤膜化学催化氧化除锰机理研究[J]. 给水排水, 2019, 45(5): 1-5.
- Li Guibai, Liang Heng, Yu Huarong, *et al.* Research on manganese removal by chemical auto-catalytic oxidation mechanism involved in active manganese oxides film [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45 (5): 1-5 (in Chinese).
- [5] 刘德明, 徐爱军, 李维, 等. 鞍山市大赵台地下水除锰机理试验[J]. 中国给水排水, 1990, 6(4): 42-49.
- Liu Deming, Xu Aijun, Li Wei, *et al.* Experimental study on manganese removal mechanism from groundwater in Dazhaotai, Anshan City [J]. China Water & Wastewater, 1990, 6(4): 42-49 (in Chinese).
- [6] 杨威, 倪小溪, 余华荣, 等.  $\text{Fe}^{2+}$  对单级除铁除锰滤池除锰成熟期的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(7): 6-10.
- Yang Wei, Ni Xiaoxi, Yu Huarong, *et al.* Impact of  $\text{Fe}^{2+}$  on manganese-removing mature period of single-stage iron and manganese removal filter [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(7): 6-10 (in Chinese).
- [7] Zheng Z, Li W, Zhang D, *et al.* Effect of iron and manganese on ammonium removal from micro-polluted source water by immobilized HITLi7T at 2 °C [J]. Bioresour Technol, 2019, 285: 121367.
- [8] 张杰, 杨宏, 徐爱军, 等. 生物固锰除锰技术的确立[J]. 给水排水, 1996, 22(11): 5-10.
- Zhang Jie, Yang Hong, Xu Aijun, *et al.* Establishment of biological manganese fixation and removal technology [J]. Water & Wastewater Engineering, 1996, 22(11): 5-10 (in Chinese).
- [9] Bruins J H. Manganese Removal from Groundwater: Role of Biological and Physico-chemical Autocatalytic Processes [M]. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [10] Guo Y, Huang T, Wen G, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: The role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. Chem Eng J, 2017, 308: 322-329.
- [11] 张吉库, 张凯, 傅金祥, 等. 地下水除锰的生物作用试验[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2005, 21(6): 719-722.
- Zhang Jiku, Zhang Kai, Fu Jinxiang, *et al.* Study on the removal manganese from groundwater with biological filter media [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2005, 21(6): 719-722 (in Chinese).
- [12] 宫喜君. 东北小村镇地区地下水中铁锰氨氮去除实验研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- Gong Xijun. Removal of Iron, Manganese and Ammonia from Groundwater of Northeast Small Towns [D]. Jilin: Jilin University, 2015 (in Chinese).



**作者简介:**李圭白(1931-),男,河南偃师人,中国工程院院士,主要从事给排水处理技术,包括地下水除铁除锰技术、高浊度水处理技术、高锰酸盐饮用水除污染技术、流动电流混凝控制技术 etc 研究。

**E-mail:** liguibai@vip.163.com

**收稿日期:** 2020-07-31