

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.17.007

反冲洗与水力负荷对催化氧化活性滤料成膜的影响

吴开来^{1,2}, 黄廷林^{1,2}, 程亚^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710000;

2. 西安建筑科技大学 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710000)

摘要: 在中试条件下,设置不同的反冲洗强度、滤速以及进水铁和锰浓度,探究石英砂表面形成的铁锰复合氧化物含量及其对氨氮和锰的同步去除效果。结果表明,低反冲洗强度下滤柱的启动时间(12 d)比高反冲洗强度下(14 d)缩短了16.67%,但高反冲洗强度下滤料表面的氧化物含量增长速度(1.223 4 mg/g)较低反冲洗强度下要快29.61%;采用高滤速(8 m/h)可缩短滤柱启动时间、提高氨氮和锰的去除效果;另外,在较高的进水铁和锰浓度(0.5 mg/L)下,滤柱启动时间更短,滤料表面的氧化物含量增长速度更快,这可以减弱高反冲洗强度对氨氮和锰去除效果的不利影响。

关键词: 复合锰氧化膜; 催化氧化; 反冲洗强度; 水力负荷; 同步除锰和氨氮

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)17-0045-08

Effect of Backwashing Intensity and Hydraulic Load on Film Formation on Catalytic Oxidation Activated Filter Medium

WU Kai-lai^{1,2}, HUANG Ting-lin^{1,2}, CHENG Ya^{1,2}

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resources and Environmental Ecology <Ministry of Education>, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000, China; 2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000, China)

Abstract: This paper investigated the content of iron manganese composite oxide formed on the surface of quartz sand and its performance for simultaneous removal of ammonia nitrogen and manganese in a pilot-scale test by setting different backwash intensity, filtration velocity and influent iron and manganese concentrations. The start-up time of the filter column with low backwash intensity (12 d) was 16.67% shorter than that with high backwash intensity (14 d). However, the growth rate of oxide content on the surface of filter media at high backwash intensity (1.223 4 mg/g) was 29.61% faster than that at low backwash intensity. The high filtration velocity (8 m/h) shortened the start-up time of the filter column and improved the removal efficiencies of ammonia nitrogen and manganese. In addition, the filter column start-up time was shorter at higher influent iron and manganese concentrations (0.5 mg/L), and the oxide content on the surface of the filter media increased faster, which reduced the adverse effect of high backwash intensity on the removal performance of ammonia nitrogen and manganese.

Key words: manganese composite oxide film; catalytic oxidation; backwash intensity;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778521、52000145)

通信作者: 黄廷林

E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn;

程亚

E-mail: chengya@xauat.edu.cn

hydraulic load; simultaneous removal of manganese and ammonia nitrogen

在我国许多地区,地下水是主要的供水水源,然而,随着工业的发展与城市的建设,在地下水资源开发过程中,超量开采和污染问题频繁发生,并且某些地区地下水中锰与氨氮浓度含量过高是一个长期困扰给水处理的难题,水中溶解的锰被氧化成 MnO_2 时,会直接影响水的颜色,并在配水管网中蓄积,从而导致管道结垢甚至堵塞^[1],而氨氮超标则会造成水体富营养化,误饮后会造成人体中毒^[2]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定锰含量不得高于0.1 mg/L,氨氮含量不得高于0.5 mg/L。目前,关于同步去除地下水中锰和氨氮的研究已有很多^[3-4],其中,生物滤池应用较为广泛,但该技术也存在一些局限性,由于微生物对其生长条件非常敏感,很难在较宽的pH或温度范围内保持其反应活性,并且一些卤素化合物、氰化物和重金属共存于含氨氮水体中会显著毒害细菌^[5]。

铁锰氧化物通常可附着在石英砂滤料上,能去除水中的氨氮与锰,是自然环境中重要的天然反应物或催化剂^[6]。笔者所在课题组在前期研究中发现,通过在进水中添加氯化亚铁和氯化锰,并使用高锰酸钾将其氧化形成铁锰氧化物,可在石英砂表面形成复合铁锰氧化膜,该氧化膜能同步去除氨氮和锰^[7-9]。Guo等^[10]利用臭氧、 H_2O_2 和紫外线对滤柱、滤料和进水进行持续性微生物灭活,而氨氮和锰的去除率仍高达90%,证实了滤料表面铁锰氧化膜同步去除氨氮和锰的主要机理为催化氧化作用。武俊彬^[11]通过改变进水铁、锰、氨氮和高锰酸钾的浓度探究其对滤料成熟期的影响,以此缩短活性滤料同步去除锰和氨氮工艺的快速成熟时间。

在低反冲洗强度条件下生成的铁锰氧化物会有聚集现象,容易形成氧化物泥,但在实际水厂生产与运行过程中,由于滤池的反冲洗周期固定,反冲洗强度较高时,会将石英砂表面未附着的铁锰氧化物冲走。毕蕾^[12]研究表明,增大水力负荷可以增大水力剪切力,故生成的铁锰氧化物更细小,从而更易于附着在石英砂表面。但水力负荷对于活性滤料成膜的适宜条件和影响因素尚不清楚。为此,笔者在不同水力负荷与反冲洗强度条件下,考察滤料表面铁锰复合氧化物含量与其对氨氮和锰的同

步去除效果,以期铁锰催化氧化活性滤料技术在水厂滤池中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置与原水水质

中试装置位于西安北郊某自来水厂实验室,采用直径为30 cm、高度为4 m的有机玻璃滤柱,如图1所示。整个试验系统分为进水、反冲洗、加药三部分。进水与反冲洗水均采用水厂原水,进水由水厂管网经离心泵跌水流入滤柱,反冲洗水通过水泵从滤柱下端经由滤头流入滤柱。药品在加药桶用水厂原水配制,并由电磁隔膜计量泵打入系统进水管。滤柱从下到上依次是配水配气室、承托层、滤层、水头变化区。其中配水配气室高度为300 mm;承托层采用天然卵石,粒径自上而下分别为2~4、4~8、8~15 mm,每层高度约为10 cm,总高度为30 cm;再用石英砂填充100 cm高度,石英砂的 $d_{80}=1.43$ mm、 $d_{10}=0.74$ mm、不均匀系数 $K_{80}=1.93$ 。

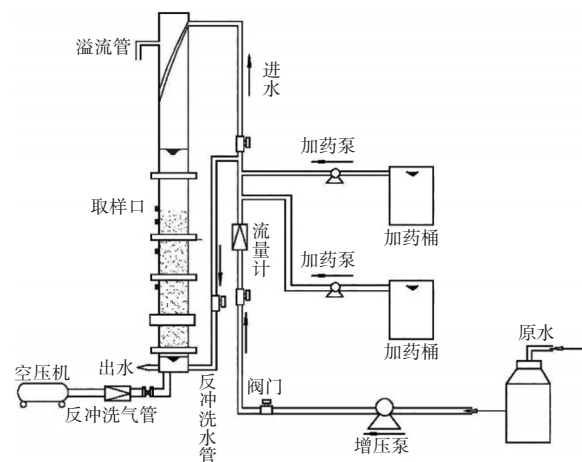


图1 中试过滤系统

Fig.1 Schematic diagram of pilot filter system

水厂原水为西安西北郊地下水,水质参数由水厂每日检测,试验期间,其温度为18~26℃、pH为7.8~8.2、DO为4.0~8.0 mg/L、氨氮为0~0.25 mg/L、亚硝态氮为0~0.390 mg/L、硝态氮为0~0.003 mg/L、铁为0~0.135 mg/L、锰为0~0.085 mg/L。

1.2 试验方法

滤柱启动初期,投加高锰酸钾、氯化锰和氯化亚铁,三者混合反应生成的铁锰氧化物被截留在滤料表面最终形成活性氧化膜。滤柱具有稳定去除

氨氮能力后停止投加高锰酸钾,利用滤料表面形成的活性氧化膜同步去除氨氮与锰,并经过锰自催化氧化,使滤料表面的铁锰氧化膜附着量逐渐增加^[13]。①当滤速与挂膜阶段的进水铁、锰浓度不变时,研究不同反冲洗强度对挂膜的影响;②当挂膜阶段的进水铁、锰浓度与反冲洗强度不变时,研究不同滤速对挂膜的影响;③当滤速与反冲洗强度不变时,研究挂膜阶段进水锰浓度对挂膜的影响。

1.2.1 试验方案

试验采用6根滤柱,各个滤柱的运行参数见表1,其中,挂膜浓度指进水铁、锰浓度,高锰酸钾的投加量为理论氧化铁和锰所需用量的90%。整个试验按照不同进水锰浓度可分为3个运行阶段:①前20 d,投加高锰酸钾的挂膜阶段,进水氨氮浓度为0.5 mg/L;②自第21天停止投加高锰酸钾与铁,只投加氨氮和锰,其进水浓度分别为1.0、0.5 mg/L;③第34天提高进水氨氮与锰浓度到1.5、1.0 mg/L,在第41天降低进水氨氮浓度到1.0 mg/L,锰浓度不变,在第51天再次提高进水氨氮浓度到1.5 mg/L,锰浓度不变。

表1 各个滤柱运行参数

Tab.1 Operation parameters of each filter column

滤柱编号	滤速/(m·h ⁻¹)	挂膜浓度/(mg·L ⁻¹)	反冲洗强度/(L·s ⁻¹ ·m ⁻²)
1 [#]	8	0.2	气冲14+气冲7+水冲4+水冲8
2 [#]	6	0.2	气冲14+气冲7+水冲4+水冲8
3 [#]	8	0.3	气冲14+气冲7+水冲4+水冲8
4 [#]	8	0.5	气冲14+气冲7+水冲4+水冲8
5 [#]	8	0.3	气冲7+气冲3.5+水冲2+水冲4
6 [#]	8	0.1	气冲14+气冲7+水冲4+水冲8

注: 气冲、气冲+水冲、水冲时间分别为3、4、4 min。

1.2.2 石英砂表面膜附着量分析

每隔10 d取滤柱上层10 cm处石英砂,先用清水冲洗石英砂表面未附着上的铁锰氧化物,并采用真空干燥箱在30℃下烘干24 h,称量烘干后的石英砂质量,记为 M_0 ;之后采用浓盐酸去除石英砂表面的铁锰氧化物,并用清水洗净,同样采用真空干燥箱在30℃下烘干24 h,称量烘干后的石英砂质量,

记为 M_1 ,以此计算石英砂表面附着的铁锰氧化物含量 M (单位:mg/100 g),如式(1)所示。并对不同运行阶段石英砂表面附着的铁锰氧化物含量与时间进行线性拟合分析,得到铁锰氧化物含量的增长速率。

$$M = \frac{100 \times (M_0 - M_1)}{M_1} \quad (1)$$

1.3 分析项目与方法

试验中所用的化学试剂均为分析纯,溶液由去离子水配制。所有指标均采用国家标准方法进行检测。氨氮:纳氏试剂分光光度法;亚硝态氮:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;硝态氮:紫外分光光度法;锰:高碘酸钾氧化分光光度法;溶解氧、pH和水温采用HACH便携式水质分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 挂膜期间不同因素对氨氮去除效果的影响

2.1.1 反冲洗强度对氨氮去除效果的影响

挂膜期间反冲洗强度对氨氮去除效果的影响如图2所示。将气冲14 L/(s·m²)+气冲7 L/(s·m²)+水冲4 L/(s·m²)+水冲8 L/(s·m²)定为高反冲洗强度,气冲7 L/(s·m²)+气冲3.5 L/(s·m²)+水冲2 L/(s·m²)+水冲4 L/(s·m²)定为低反冲洗强度。由图2可以看出,在挂膜阶段,采用低反冲洗强度的5[#]滤柱运行12 d后出水氨氮低于0.1 mg/L,而采用高反冲洗强度的3[#]滤柱运行14 d后出水氨氮才低于0.1 mg/L,并且两个滤柱的亚硝态氮积累峰值分别出现在第12天和第16天,这表明反冲洗强度对滤柱启动时间有较大的影响。20 d后停止投加高锰酸钾与铁,5[#]和3[#]滤柱出水氨氮分别升至0.16、0.29 mg/L,亚硝态氮浓度也随之升高;3 d后出水氨氮都下降到0.1 mg/L以下,表明滤柱已经具备去除氨氮的能力。第34天提高进水氨氮浓度至1.5 mg/L、锰浓度为1.0 mg/L,此时3[#]与5[#]滤柱氨氮去除率都有下降,但是随着运行时间的延长,3[#]滤柱的氨氮去除率下降到75%左右,而5[#]滤柱的氨氮去除效果逐渐好转,在37 d时氨氮去除率达到90%。第41天将进水氨氮浓度降到1.0 mg/L,3[#]滤柱的氨氮去除效果迅速恢复。由此可见,低反冲洗强度下滤柱的挂膜启动时间短,亚硝态氮峰值出现早,提高进水氨氮负荷后,氨氮去除效果比高反冲洗强度下成膜滤料的要好。朱来胜^[14]的研究表明,刚生成的复合锰氧化膜与滤料表面的结合紧密度有限,易受到反冲洗水和

气的剪切力以及滤料之间的碰撞作用而破坏表面氧化膜,所以在高反冲洗强度下滤料上的氧化膜不足,不能有效去除高浓度氨氮。

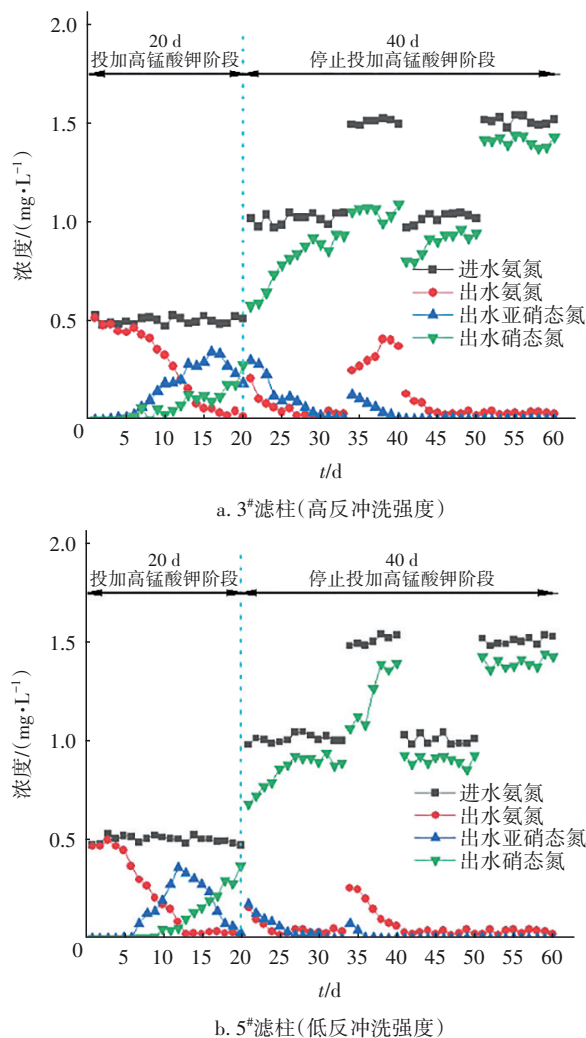


图2 不同反冲洗强度下氮浓度的变化

Fig.2 Variation of nitrogen concentration at different backwash intensities

2.1.2 滤速对氨氮去除效果的影响

在高反冲洗强度条件下,不同滤速对成膜阶段氨氮去除效果的影响如图3所示。当出水氨氮浓度降至0.1 mg/L时,1#滤柱(8 m/h)所需时间比2#滤柱(6 m/h)缩短2 d,并且亚硝酸盐氮的积累时间分别为14、16 d。这是由于滤速的提高使得进水铁锰氧化物总量增加,故氨氮的启动时间也随之提前。但是当第34天提高进水锰与氨氮浓度之后,1#滤柱与2#滤柱的出水氨氮浓度都随之上升,这和2.1.1节中采用高反冲洗强度的3#滤柱表现相似,这可能表明,较高的滤速能够加快滤柱的启动,但由于高反冲洗

强度的影响,提高进水氨氮与锰浓度后,氨氮去除效果降低。

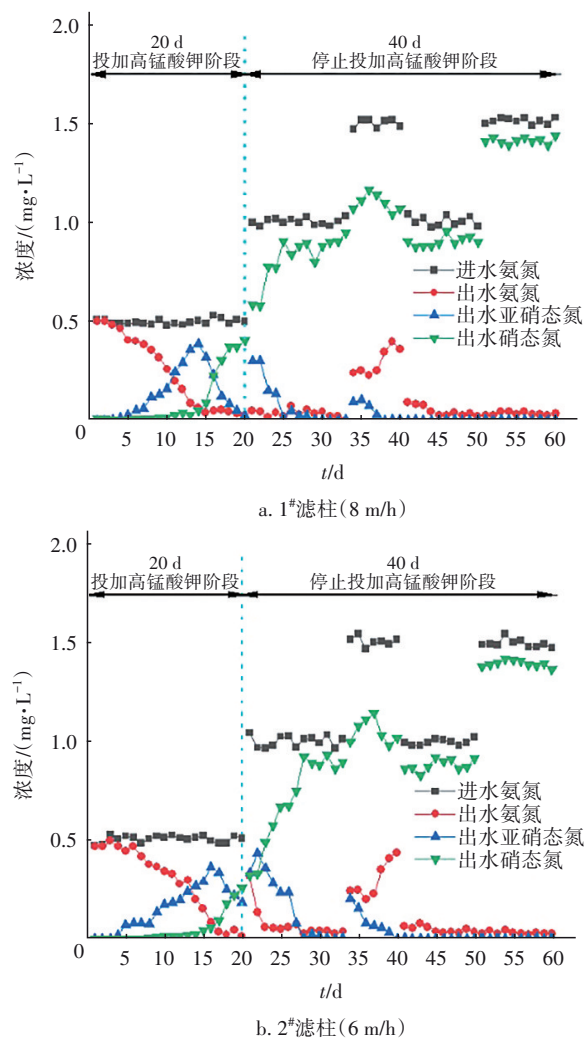


图3 不同滤速下氮浓度的变化

Fig.3 Variation of nitrogen concentration at different filtration rates

2.1.3 挂膜浓度对氨氮去除效果的影响

挂膜期间,在滤速为8 m/h、高反冲洗强度条件下,不同进水铁、锰浓度对氨氮去除效果的影响如图4所示。可知,4#、3#、6#滤柱的启动时间分别为13、14、18 d;进水铁和锰浓度较高的4#滤柱对氨氮的去除效果明显优于进水铁和锰浓度较低的6#滤柱,并且6#滤柱的亚硝酸盐氮积累时间长达17 d;当第34天提高进水锰与氨氮浓度后,4#滤柱的出水氨氮持续降低至0.15 mg/L,而6#滤柱的出水氨氮浓度不达标,维持在0.45 mg/L以上,这可能是由于在高反冲洗强度下,铁锰氧化物会随反冲洗水冲走,但采用高浓度的铁和锰挂膜时会生成更多的铁锰氧化

物,减少铁锰氧化物的流失。

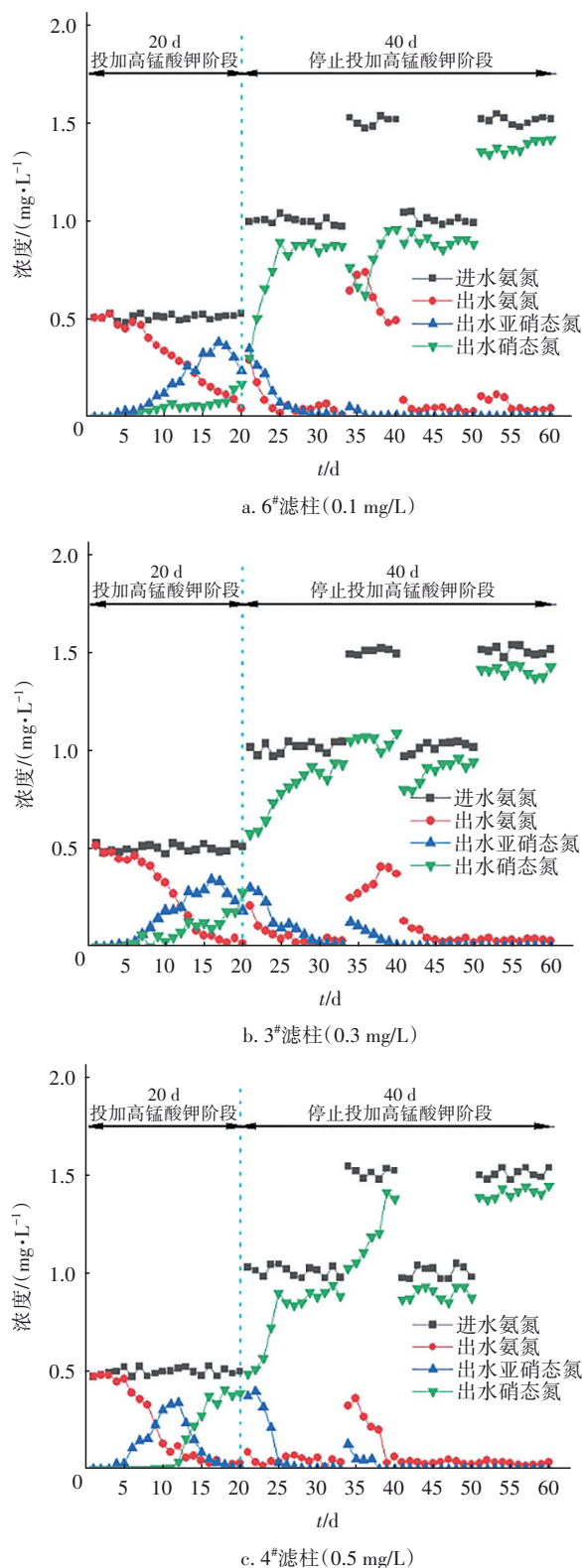


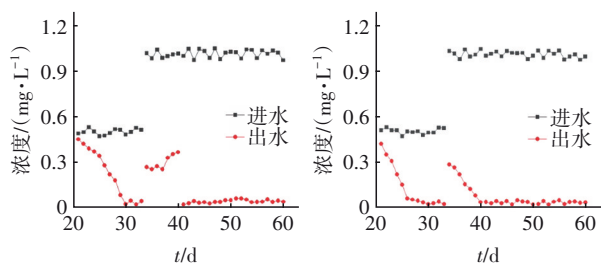
图4 不同进水铁、锰浓度下氮浓度的变化

Fig.4 Variation of nitrogen concentration at different influent manganese and iron concentrations

2.2 挂膜期间不同因素对锰去除效果的影响

2.2.1 反冲洗强度对锰去除效果的影响

反冲洗强度对锰去除效果的影响如图5所示。可知,5#滤柱(低反冲洗强度)与3#滤柱(高反冲洗强度)分别在26、29 d实现出水锰浓度 $<0.1 \text{ mg/L}$,李圭白等^[15]研究表明,锰的去除是先吸附后自催化氧化,由于高反冲洗强度的影响,滤柱内铁锰氧化物含量较少,所以3#滤柱锰的启动时间较慢。但当第34天提高进水氨氮和锰浓度时,5#滤柱出水锰浓度上升到 0.28 mg/L ,持续运行6 d后降到 0.08 mg/L ,而3#滤柱的出水锰浓度一直维持在 $(0.30 \pm 0.05) \text{ mg/L}$,在第41天降低氨氮浓度至 1.0 mg/L 时,3#滤柱出水锰浓度才恢复正常。武俊彬^[11]的研究结果表明,若铁锰氧化物含量较少,则不足以去除高浓度氨氮,从而影响锰的自催化反应,降低锰的去除率。本试验结果表明,低反冲洗强度下铁锰氧化物被反冲洗水冲走的量较少,所以随着持续进锰,锰的去除率恢复到90%以上。



a. 3#滤柱(高反冲洗强度) b. 5#滤柱(低反冲洗强度)

图5 不同反冲洗强度下锰浓度的变化

Fig.5 Variation of manganese concentration at different backwash intensities

2.2.2 滤速对锰去除效果的影响

运行期间,不同滤速对停止挂膜后锰去除效果的影响同样表现在锰的启动时间上,如图6所示,1#滤柱与2#滤柱的启动时间分别为28、30 d,即在高滤速下能增加进水铁锰氧化物含量,因此锰的自催化效果较好。但在提高进水氨氮与锰浓度后,1#滤柱与2#滤柱的出水锰浓度都出现波动,1#滤柱的锰去除率略高于2#滤柱,并在降低氨氮浓度后,1#滤柱和2#滤柱的锰去除率立即分别恢复到91%与86%。所以,运行期间高滤速能缩短锰的启动时间,但抵消不了高反冲洗强度所造成的铁锰氧化物大量流失,因此在提高进水氨氮与锰浓度后滤柱对锰的去除效果出现波动。

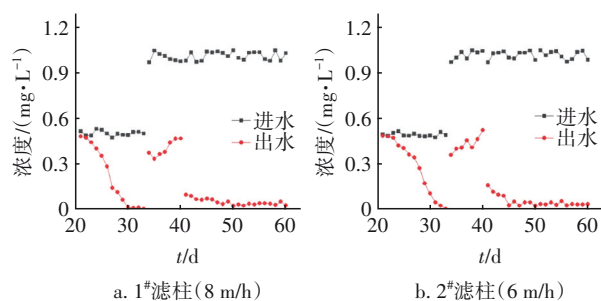


图6 不同滤速下锰浓度的变化

Fig.6 Variation of manganese concentration at different filtration rates

2.2.3 挂膜浓度对锰去除效果的影响

挂膜期间,不同进水铁锰浓度(0.1、0.3和0.5 mg/L)显著影响着锰的去除效果,如图7所示。4#滤柱在停止挂膜后7 d出水锰浓度达标,而6#滤柱则需要10 d出水锰浓度才达标。在第34天提高进水锰与氨氮浓度后,6#滤柱对锰的去除率降至10%,这是由于6#滤柱在第33天才能去除0.5 mg/L的锰,此时滤柱氧化物含量较低,滤料表面氧化物附着也较少,滤柱完全没有对高浓度锰的去除能力,在降低氨氮浓度后,锰的去除率渐渐回升。所以挂膜期间高进水铁、锰浓度可以减弱高反冲洗强度对氨氮和

锰去除的影响,提高滤柱的除污能力。

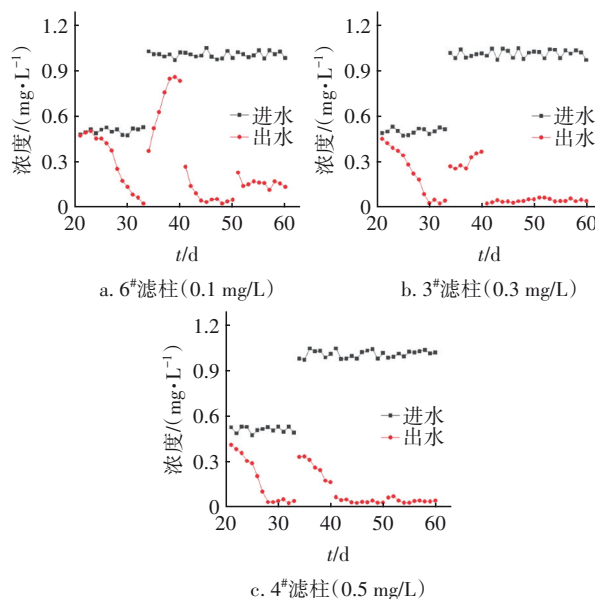


图7 不同挂膜浓度下锰浓度的变化

Fig.7 Variation of manganese concentration at different influent manganese and iron concentrations

2.3 不同因素对氨氮和锰去除效果的交互作用

不同因素对氨氮和锰去除效果的交互作用如表2所示。

表2 不同因素对滤柱各阶段的影响

Tab.2 Influence of different factors on each stage of filter column

影响因素	滤柱	挂膜阶段			停止挂膜阶段	
		滤柱对氨氮的启动时间(<0.1 mg/L)/d	亚硝态氮峰值/(mg·L ⁻¹)	亚硝态氮积累时间/d	提高氨氮浓度的稳定时间(<0.1 mg/L)/d	锰去除达标时间(<0.1 mg/L)/d
滤速	1#(8 m/h)	15	0.387	14	21	28
	2#(6 m/h)	16	0.364	16	23	30
反冲洗强度	3#(高强度)	14	0.344	16	23	29
	5#(低强度)	12	0.363	12	23	26
挂膜浓度	6#(0.1 mg/L)	18	0.381	17	23	31
	3#(0.3 mg/L)	14	0.344	16	23	29
	4#(0.5 mg/L)	13	0.340	12	23	27

采用低反冲洗强度,会大大缩短滤柱的启动时间,并且缩短亚硝态氮的积累时间,使氨氮更快地被氧化为硝态氮,而提高滤速与挂膜浓度可以削弱高反冲洗强度对氨氮和锰去除效果的不利影响。程亚^[16]认为,随着挂膜的进行,氧化膜含量逐渐增加,催化氧化氨氮活性增强,铁锰氧化物活性氧化膜在催化氧化氨氮过程中发挥着重要作用,所以滤柱中铁锰氧化物含量影响着氨氮和锰的去除效果,高反冲洗强度使滤柱中的氧化物含量减少,而提高

滤速与挂膜浓度可以增加滤柱中的氧化物含量。

2.4 滤料表面铁锰氧化物增长动力学分析

各个滤柱每10 d取一次滤料,计算滤料表面氧化物附着量。整个挂膜启动过程大致分成3个阶段:0~20 d(高锰酸钾挂膜,第1阶段)、21~33 d(进水锰浓度为0.5 mg/L,第2阶段)、34~60 d(进水锰浓度为1.0 mg/L,第3阶段)。为了定量描述滤料表面氧化物附着量随运行时间的变化,对不同滤柱各个阶段滤料表面氧化膜附着量与时间分别进行一元线

性回归拟合。一元线性回归模型方程如下:

$$\hat{Y} = k\hat{X} + \hat{b} \quad (2)$$

式中: \hat{Y} 为滤料表面氧化物含量,mg/100 g; \hat{X} 为运行天数,d; k 为斜率,即每日滤料表面氧化物增长量,mg/(100 g·d); \hat{b} 为截距,即初始滤料表面氧化物含量,mg/100 g。

拟合结果见图8与表3。可以看出,在不同反冲洗强度下,3#滤柱滤料表面氧化物增长速率在挂膜阶段要小于5#滤柱,但在进水停止投加高锰酸钾后,3#滤柱挂膜滤料表面氧化物增长速率要高于5#滤柱,原因可能是低反冲洗强度下氧化物会聚集在石英砂间隙,没有被水流冲走,并且水力减少了对它的冲击力,使氧化物没有附着在石英砂表面上,这和之前的研究现象即挂膜后期石英砂滤料中含有铁锰氧化物泥一致。而在不同滤速与挂膜浓度下,其中在高滤速与高浓度下,4#滤料表面氧化物增长速率最快,第3阶段氧化物增长速率为131.50 mg/(100 g·d),并且 $R^2 > 0.98$,相关性较好;另外,6#滤料表面氧化物增长速率最慢,第3阶段氧化物增长速率为70.56 mg/(100 g·d),这也说明了在挂膜时期滤料表面氧化物含量高时,后期氧化物增长速度加快,而在高反冲洗强度条件下,氧化物不会被大量截留在滤料间隙,并且通过高流速带来的水力作用,能使氧化物更紧实地附着在滤料表面。

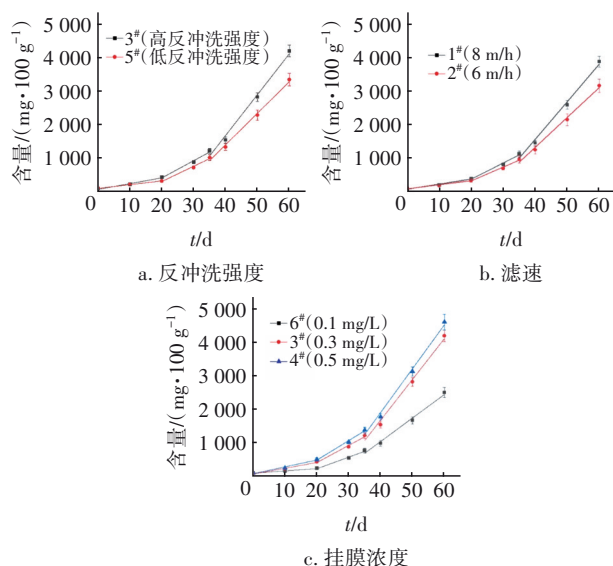


图8 不同影响因素下滤料表面铁锰氧化物增长的一元线性拟合曲线

Fig.8 Linear fitting curve of Fe and Mn oxide growth on filter media surface under different influence factors

表3 滤料表面铁锰氧化物增长的一元线性拟合参数

Tab.3 Linear fitting parameters of Fe and Mn oxide growth on filter media surface

影响因素	滤柱编号	第1阶段		第2阶段		第3阶段	
		k_1	R_1^2	k_2	R_2^2	k_3	R_3^2
滤速	1#(8 m/h)	15.20	0.950	48.29	0.978	112.42	0.987
	2#(6 m/h)	12.10	0.957	41.43	0.975	89.32	0.989
反冲洗强度	3#(高强度)	15.25	0.960	51.71	0.979	122.34	0.986
	5#(低强度)	16.25	0.947	45.71	0.977	94.39	0.991
挂膜浓度	6#(0.1 mg/L)	6.85	0.953	34.86	0.984	70.56	0.986
	3#(0.3 mg/L)	15.25	0.960	51.71	0.979	122.34	0.986
	4#(0.5 mg/L)	20.55	0.968	58.57	0.981	131.50	0.988

3 结论

① 低反冲洗强度下滤柱对氨氮和锰的去除效果较好,启动时间比高反冲洗强度下缩短了16.67%,并且当进水氨氮和锰浓度提高时,低反冲洗强度下滤柱抗负荷冲击性能优良,氨氮和锰去除效果能快速恢复。

② 在相同条件下,较高的滤速可以略微缩短滤柱启动时间,并增强氨氮和锰的去除效果。

③ 挂膜期间,高进水铁和锰浓度可以减弱高反冲洗强度对氨氮和锰去除效果的不利影响,提高滤柱的除污能力。

④ 低反冲洗强度下生成的铁锰氧化物积累在滤料间隙,导致氧化物附着效果降低。高反冲洗强度冲刷了滤料间隙的铁锰氧化物,促进石英砂表面铁锰氧化物附着含量的增长;同时较高的滤速与挂膜进水铁、锰浓度能促进铁锰氧化物的附着。

参考文献:

- [1] GERKE T L, LITTLE B J, MAYNARD J B. Manganese deposition in drinking water distribution systems [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 184-193.
- [2] 何潇, 罗建中, 蔡宗岳. 微污染源水中氨氮的危害与现代处理技术[J]. 工业水处理, 2017, 37(4): 6-11.
HE Xiao, LUO Jianzhong, TSAI TsungYueh. Hazards and modern treatment technologies of ammonia nitrogen in slightly polluted water source water [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(4): 6-11 (in Chinese).
- [3] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 高铁高锰高氨氮地下水的两级净化研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(11):

- 142-144.
- ZENG Huiping, LI Dong, GAO Yuantao, *et al.* Two-stage purification of groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(11): 142-144 (in Chinese).
- [4] QIN S Y, MA F, HUANG P, *et al.* Fe (II) and Mn (II) removal from drilled well water: a case study from a biological treatment unit in Harbin [J]. *Desalination*, 2008, 245(1): 183-193.
- [5] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Removal of ammonia from water by ozone microbubbles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(1): 318-326.
- [6] WANG L L, CHENG H F. Birnessite (δ - MnO_2) mediated degradation of organoarsenic feed additive *p*-arsanilic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 3473-3481.
- [7] CHENG Y, HUANG T L, SUN Y K, *et al.* Catalytic oxidation removal of ammonium from groundwater by manganese oxides filter: performance and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 82-89.
- [8] 汪洋, 黄廷林, 文刚. 地下水中氨氮、铁、锰的同步去除及其相互作用[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(19): 32-35, 39.
- WANG Yang, HUANG Tinglin, WEN Gang. Simultaneous removal and interaction of ammonia nitrogen, iron and manganese from groundwater [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(19): 32-35, 39 (in Chinese).
- [9] 布浩. 铁锰氧化物活性滤膜催化氧化去除地下水中氨氮中试研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- BU Hao. Pilot-scale Studies on Catalytic Oxidation of Ammonium from Groundwater by Iron and Manganese Co-oxide Filter Film [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016 (in Chinese).
- [10] GUO Y, HUANG T L, 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 322-329.
- [11] 武俊彬. 接触氧化滤料挂膜工艺条件的优化与运行效果[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- WU Junbing. The Study on Optimization of Condition and Treatment Effect for Rapid Start-up of the Chemical Catalytic Oxidation Filters [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese).
- [12] 毕蕾. 升流式厌氧反应器中水力剪切力对颗粒污泥的影响研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.
- BI Lei. Effects of Hydrodynamic Shear Force on Granular Sludge in Upflow Anaerobic Reactor [D]. Beijing: Tsinghua University, 2007 (in Chinese).
- [13] 郭英明. 铁锰氧化膜催化氧化同步去除地下水中氨氮和锰的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- GUO Yingming. The Catalytic Oxidation Removal of Ammonium and Manganese from Groundwater Using Iron-manganese Co-oxide Film [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese).
- [14] 朱来胜. 复合锰氧化物在滤料表面快速成膜条件优化[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- ZHU Laisheng. Optimization of Rapid Film Formation Condition of Composite Manganese Co-oxides on Filter Surface [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 (in Chinese).
- [15] 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): 6-10.
- 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): 6-10 (in Chinese).
- [16] 程亚. 活性复合锰氧化膜催化氧化去除地下水中氨氮/砷机理及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- CHENG Ya. Catalytic Oxidation Removal of Ammonium and Arsenic from Groundwater by Active Composite Manganese Oxide Film: Mechanisms and Performance [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 (in Chinese).

作者简介: 吴开来(1996-), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 研究方向为微污染源水处理技术。

E-mail: 1192962476@qq.com

收稿日期: 2021-01-17

修回日期: 2021-02-08

(编辑: 刘贵春)