

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.003

人工强化负载锰氧化物滤料去除地下水中氨/锰中试

窦 韩^{1,2,3}, 黄廷林^{1,2,3}, 程 亚^{1,2,3}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 以人工强化负载锰氧化物滤料为研究对象,考察了在两种不同硬度、碱度地下水环境下活性滤料除氨/锰活性形成,以及滤料表面膜负载量与负载强度随时间的变化规律。结果表明,在低硬度、碱度水质环境下运行的1#滤柱除氨/锰活性形成速度显著高于高硬度、碱度环境下的2#滤柱,1#滤柱在第9天时出水氨浓度低于0.5 mg/L,2#滤柱在第21天时氨浓度低于0.5 mg/L。此外,人工强化负载滤料负载强度与表面膜负载量分别为0.07、0.92 g/10 g,均高于传统挂膜(0.02和0.072 g/10 g)。通过SEM与XRD发现,滤料形貌及结构在运行过程中发生了改变,成熟的滤料表面存在大量网状结构,并生成了水钠锰矿型锰氧化物。可见,人工强化负载锰氧化物滤料在低碱度、硬度地下水条件下更易形成除氨/锰活性,能够有效去除进水中2 mg/L的氨/锰,具有一定的工程应用价值。

关键词: 催化氧化; 除氨/锰; 地下水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0015-08

Ammonia/Manganese Removal from Groundwater by Artificially Enhanced Manganese Oxide Filter Media

DOU Han^{1,2,3}, HUANG Ting-lin^{1,2,3}, CHENG Ya^{1,2,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China; 3. Northwest China Key Laboratory of Water Resource and Environment Ecology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this study, an artificially enhanced manganese oxide filter media was prepared, and the formation of ammonia/manganese removal activity of active filter material in two different hardness and alkalinity groundwater environments was investigated. Meanwhile, the variation patterns of surface film loading and loading intensity of filter material over time were examined. The results showed that the ammonia/manganese removal activity formation rate of column 1# under low hardness and alkalinity water quality environment was significantly higher than that of column 2# under high hardness and alkalinity environment, in addition, the effluent ammonia concentration of column 1# was lower than 0.5 mg/L at 9 d, and that of column 2# was at 21 d. Furthermore, the artificially enhanced filter media loading strength and surface film loading were 0.07 g/10 g and 0.92 g/10 g, respectively, which were both higher than those of

基金项目: 陕西省教育厅2022年度重点科研计划项目(22JY035); 国家自然科学基金资助项目(52000145)

通信作者: 黄廷林 E-mail: Huangtinglin@xauat.edu.cn

the conventional film (0.02 g/10 g and 0.072 g/10 g). SEM and XRD analysis showed that the morphology and structure of the filter material changed during operation, with a large number of net-like structures appearing on the surface of mature filter material and the formation of sodium-manganese mineral-type manganese oxide. This study demonstrates that artificially enhanced manganese oxide filter media is more likely to form ammonia/manganese removal activity under low alkalinity and hardness groundwater conditions, can effectively remove ammonia/manganese with an influent concentration of 2 mg/L, and has potential engineering applications.

Key words: catalytic oxidation; ammonia/manganese removal; groundwater

我国地下水资源约占全国水资源的1/3,供水量占全国总供水量的20%^[1],地下水作为我国北方诸多城市重要的供水水源,国家对其给予了高度的重视^[2],地下水污染的治理工作刻不容缓。地下水以铁、锰、氨为主的污染较为普遍^[3-4],据报道我国有18个省市的地下水锰含量为0.5~2.0 mg/L^[5],而对南方某市地下水进行调查时发现存在氨超标现象,其均值为1.85 mg/L^[6]。传统去除地下水中锰的方法主要有自然氧化法、化学氧化法^[7],去除氨的方法主要有吸附法^[8]、生物法^[9]等,但均存在不同程度的缺点,如传统生物滤池启动周期长、受温度影响较大^[10],化学氧化法药剂费用高、管理难度大等。

研究发现,随着时间的运行,地下水厂的滤池中出现了能同时氧化铁、锰、氨的活性滤膜,并称这种滤膜为铁锰复合氧化膜^[11]。白筱莉、张瑞峰等人发现,将高锰酸钾和氯化锰通入滤柱进水中可产生铁锰复合氧化物^[12-13],且除锰除氨效果较好。此外,使用高锰酸钾和氯化锰氧化共沉淀法运行的中试系统所产生的反冲洗泥同样具备高效的除锰除氨性能,并且将其负载到石英砂表面能够有效缩短活性滤料制备过程,但锰氧化物对石英砂的负载强度低,容易脱落,导致滤料活性下降,滤柱除锰除氨效果不稳定。所以,需要增强其膜负载强度,提高滤柱运行的稳定性。

因此,区别于前期研究中的活性滤膜挂膜,提出了人工负载强化技术,通过添加无机凝胶作为粘结剂来提升滤料表面膜的负载量与强度,增强滤料的稳定性和耐久性,并进一步考察了在不同地下水碱度条件下锰氧化膜滤料除氨/锰活性形成,比较了碱度、硬度对滤料表面形态与微观结构的影响,探讨了碱度、硬度对活性滤膜锰氧化物滤料的影响机理,以期工程实践提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置

中试系统采用有机玻璃反应器(如图1所示),高为300 cm,内径为10 cm,底部设置20 cm支撑层,支撑层以鹅卵石(粒径为2~4 cm)与粗滤料(粒径为2~4 mm)混合填充,其中活性滤料高度为80 cm,自上而下在0、10、20、40、60、80 cm处设6个取样口。中试装置主要由进水系统、加药系统、反冲洗系统、曝气系统组成,通过水泵与阀门控制进水与反冲洗,通过空压机与曝气管增加储水桶的溶解氧,通过计量泵抽取配药桶中的氯化锰与氯化铵溶液加入到进水系统中。

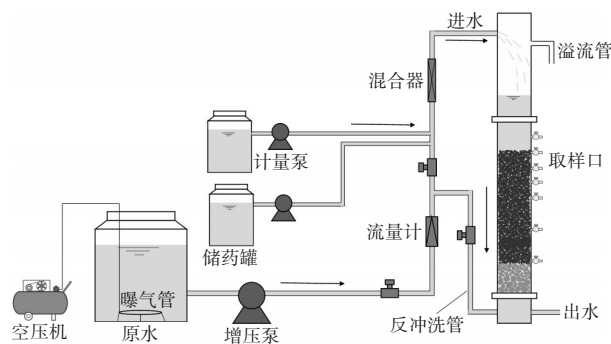


图1 中试系统

Fig.1 Schematic diagram of pilot system

1.2 滤料制备

采用氧化还原共沉淀法制备锰氧化物,首先配制一定浓度的高锰酸钾(0.16 mol/L)、氯化锰(0.24 mol/L)、氢氧化钠溶液(1.3 mol/L),分别通过泵缓慢将10 L高锰酸钾溶液和10 L氯化锰溶液加入混合反应器中,在混合反应器中不断搅拌以使高锰酸钾与氯化锰充分反应,间歇使用pH计测量溶液pH,并加入适量氢氧化钠溶液调整混合液pH为中性,待药剂加入完成后继续搅拌10 min使其充分混合反

应,搅拌停止后静置沉淀老化 30 min,滤去上清液并将锰氧化物沉淀密封保存。滤料负载过程中采用石英砂与锰氧化物的质量比为 6:1,并添加一定比例的水硬性无机凝胶,与石英砂在搅拌机(华泰 JW750)中不断混合搅拌负载,在一定转速下搅拌 4 h 左右,搅拌期间间歇取部分滤料观察锰氧化物的负载状态,待滤料含水率不再降低时即可取出,自然风干后密封储存。负载前的石英砂滤料粒径为 1~2 mm,负载后的石英砂滤料密度为 2 700 kg/m³, $d_{80}=1.41$ mm, $d_{10}=0.76$ mm, $K_{80}=1.85$,负载前后滤料粒径与密度并无明显改变。

1.3 试验水质及方法

采用西安市北郊与西郊两处地下水分别作为 1[#]、2[#]滤柱进水,其水质见表 1。试验采用 2 根完全相同的滤柱系统 1[#]、2[#],其进水碱度分别为 210~220、250~300 mg/L,共进行 8 周,其中在前 4 周保持进水锰浓度分别为 1、1.5 mg/L,氨浓度均为 1 mg/L,后 4 周保持进水锰和氨浓度均为 2 mg/L。滤柱滤速均为 6 m/h,空床接触时间为 8 min。

表 1 两种地下水的水质

Tab.1 Quality of two types of groundwater

水质参数	1 [#]	2 [#]
温度/℃	15~22	15~20
pH	8.0~8.2	7.8~8.4
DO/(mg·L ⁻¹)	6~10	5~10
氨/(mg·L ⁻¹)	0~0.2	0~0.45
亚硝态氮/(mg·L ⁻¹)	0~0.003	0~0.2
硝态氮/(mg·L ⁻¹)	0~0.4	0~0.3
铁/(mg·L ⁻¹)	0~0.131	0~0.4
锰/(mg·L ⁻¹)	0~0.08	1~1.5
硬度/(mg·L ⁻¹)	130~150	140~180
碱度/(mg·L ⁻¹)	210~220	250~300

1.4 分析项目及方法

试验期间检测进出水的氨、硝态氮、亚硝态氮、锰,其中,NH₄⁺-N:纳氏试剂光度法,NO₃⁻-N:氨基磺酸紫外分光光度法,NO₂⁻-N:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法,Mn²⁺:高碘酸钾氧化分光光度法。通过扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)等表征氧化膜表面形态及晶体结构。

表面膜负载量与强度测定:在膜负载量试验中,取 10 g 滤料置于 250 mL 锥形瓶,注入浓盐酸至淹没滤料,静置并偶尔搅拌,观察到滤料表面膜被完全腐蚀后即可倾出浓盐酸溶液,再用纯水反复洗

涤样品至 pH 呈中性,将样品置于烘箱中至干燥,称量样品质量 m 。在膜强度试验中,取 10 g 滤料置于 250 mL 锥形瓶内,先用少量纯水洗去浮渣,再注入 150 mL 纯水,将锥形瓶置于回旋振荡器内振荡 30 min,转速分别为 170、190 r/min,将振荡后的混合液使用 0.45 μm 滤膜抽滤,干燥并称量带有锰氧化物的滤纸质量 m_1 ,脱膜绝对量 m_2 为 m_1 与滤纸质量之差,脱膜相对量 r 为 m_2 占样品质量的百分比。

2 结果与讨论

2.1 滤料除氨/锰活性形成比较

2.1.1 不同地下水滤料除氨活性形成比较

不同水质条件下,滤柱进出水氨浓度的变化见图 2。在前 28 d 进水氨浓度为 1 mg/L,1[#]、2[#]滤柱分别在第 9 天和第 21 天时去除率达到 50%,1[#]滤柱要快于 2[#]滤柱。在第 29~56 天进水氨浓度为 2 mg/L,两滤柱对其平均去除率分别为 90.23%、89.50%,说明运行到中后期两根滤柱的除氨性能相差较小。

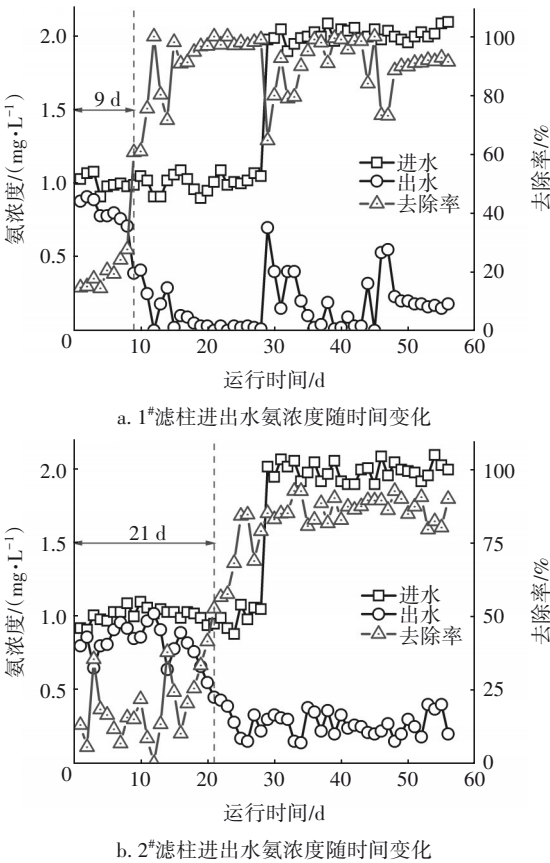


图 2 不同地下水时滤柱进出水氨浓度随时间变化

Fig.2 Variation of NH₄⁺-N along filtration columns with different groundwater

比较不同运行时间下两根滤柱沿程除氨效果

的变化,结果如图3所示。在第14天时,1#滤柱在30 cm深度处的氨去除率已经达到50%,高于2#滤柱的去除率;在后续运行过程中,1#滤柱的沿程去除效果一直优于2#滤柱。因此,氨的去除性能形成速度为1#>2#。

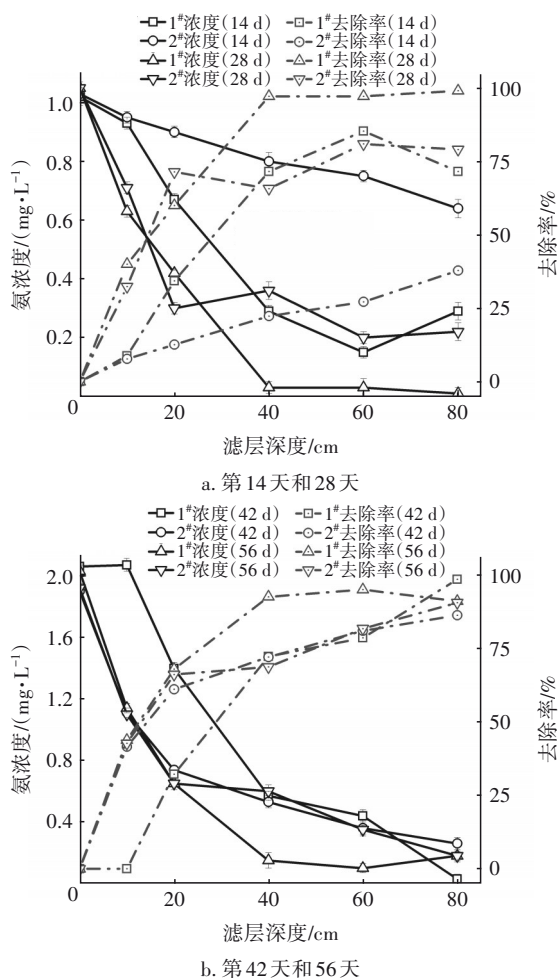


图3 不同地下水滤柱氨浓度沿程变化

Fig.3 Variation of ammonia along the filtration columns with different groundwater

如图4所示,1#滤柱在第24天时出水氨已经全转化为硝态氮,而2#滤柱的出水硝态氮浓度基本无变化;在第29~56天,当进水氨浓度为2 mg/L时,出水硝态氮浓度也开始升高,在第48天时,1#出水硝态氮浓度达到约2 mg/L,说明此时氨完全转化为硝态氮,铁锰复合氧化膜除氨活性已完全形成。1#滤柱出水亚硝态氮浓度不断上升,在第14天时达到了最大,随后开始逐渐降低,到第24天时已基本降到0.1 mg/L以下;而2#滤柱的出水硝态氮并无明显变化,说明并未形成成熟的催化氧化除氨性能,其

对氨的去除可能主要是复合锰氧化膜的吸附作用^[14],当进水氨浓度为2 mg/L时,新生成的锰氧化膜更多,吸附能力增强。

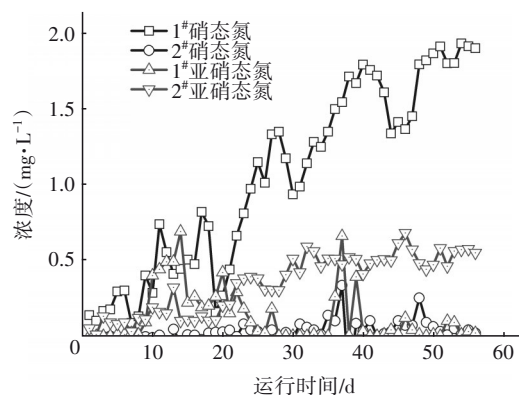


图4 不同地下水滤柱硝态氮、亚硝态氮浓度随时间变化

Fig.4 Variation of nitrate and nitrite nitrogen in different groundwater filter columns with time

综上所述,两根滤柱所形成的除氨性能存在明显不同,这主要是由于两种地下水在碱度、硬度方面存在明显差异,即在低碱度、低硬度进水条件下负载锰氧化膜滤料更容易形成除氨活性,去除效果也更佳。

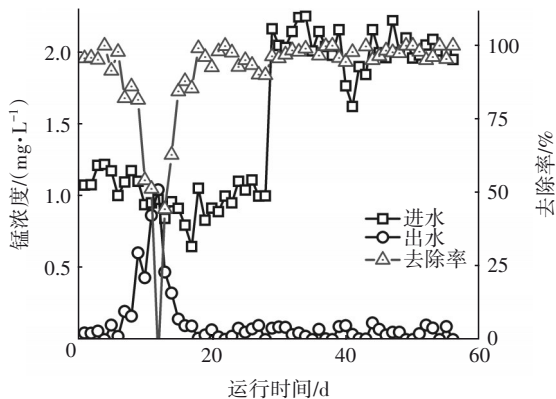
2.1.2 不同地下水滤料除锰活性形成比较

不同水质下,滤柱进出水锰浓度随时间的变化如图5所示。在运行初期,出水锰浓度基本维持在0.1 mg/L以下,低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)限值,在中期出水锰浓度出现超标现象,随后降低,这主要是由于试验初始阶段滤料表面已经存在大量的锰氧化膜, Mn^{2+} 被吸附在滤料表面,且 Mn^{2+} 的吸附速率大于其氧化速率,而随着运行过程中不断的反冲洗,滤料表面锰氧化膜发生脱落,不断暴露出新的吸附点位,但在长期运行过程中表面吸附的 Mn^{2+} 被活性锰氧化物氧化生成新的活性锰氧化物并进一步吸附氧化 Mn^{2+} ^[15],这种新生成的锰氧化膜具有巨大的比表面积与催化活性^[16],因此在运行一段时间后出水 Mn^{2+} 浓度迅速下降,并持续低于0.1 mg/L。

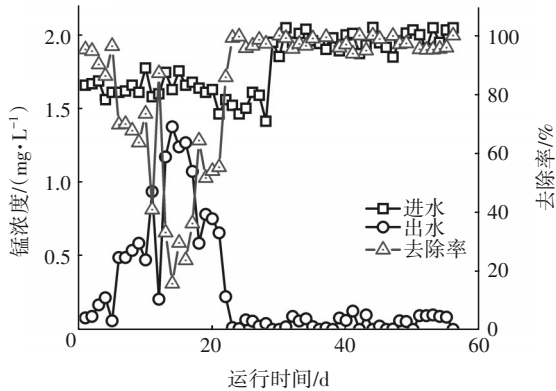
由图5可知,0~28 d进水 Mn^{2+} 浓度为1 mg/L,1#滤柱的出水锰超标时间为11 d,2#滤柱的出水锰超标时间为17 d,这可能由于2#滤柱进水硬度大, Ca^{2+} 占据吸附点位。因此,两种不同水质下,1#滤柱的除锰活性形成速率快于2#滤柱。

在第29~56天进水 Mn^{2+} 浓度为2 mg/L,两根滤

柱对 Mn^{2+} 的去除率均在 95% 以上,且出水 Mn^{2+} 浓度维持在 0.1 mg/L 以下。从沿程分布(见图 6)来看,在第 42 天,1#去除 2 mg/L Mn^{2+} 需要的深度为 60 cm,到第 56 天时缩减到 40 cm,且在第 42 天时基本达到稳定;2#滤柱第 56 天的效果要差于第 42 天,是由于表面膜脱落所致。因此,1#的除锰稳定性要优于 2#。



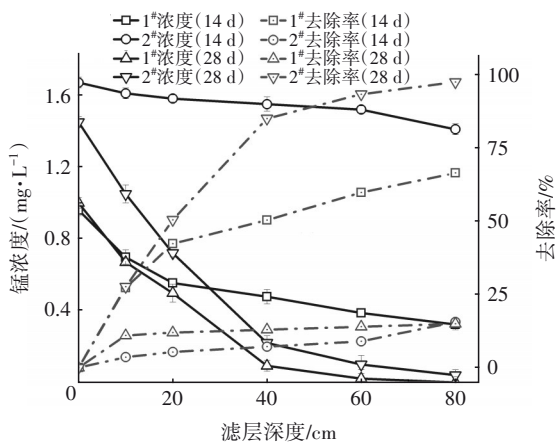
a. 1#滤柱进出水锰浓度随时间变化



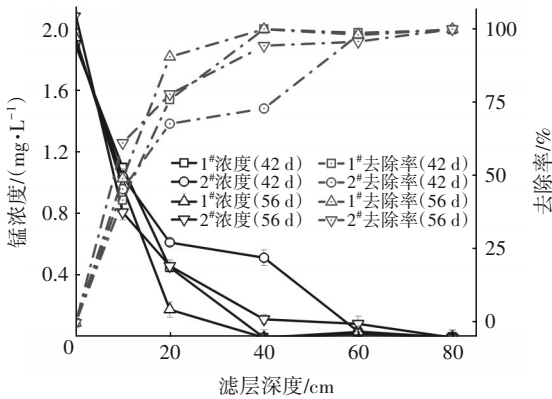
b. 2#滤柱进出水锰浓度随时间变化

图 5 不同滤柱进出水锰随运行时间变化

Fig.5 Variation of inlet and outlet manganese with operating time for different filtration columns



a. 第 14 天和 28 天



b. 第 42 天和 56 天

图 6 不同进水水质下滤柱锰沿程变化

Fig.6 Variation of manganese along the filter column with different influent quality

2.2 滤料膜强度及膜量增长变化

2.2.1 滤料表面膜量变化

在初始滤料表面膜负载量大约为 6 g/10 g,运行过程中呈现先下降后稳定的趋势。在第 0~28 天,1#滤柱的表面膜负载量从 6 g/10 g 下降到 1 g/10 g,2#滤柱则从 6 g/10 g 下降到 1.93 g/10 g。在第 29~56 天,1#滤柱的表面膜负载量基本维持在 0.92 g/10 g 左右,2#滤柱则从 1.93 g/10 g 降低到 1.46 g/10 g。滤料虽然在中试滤柱运行阶段表面膜负载量迅速降低,但通过添加无机凝胶,滤料在运行至第 56 天时,表面膜负载量依然能够达到 0.92 g/10 g,远高于通过高锰酸钾挂膜形成锰氧化膜的负载量(0.072 g/10 g)^[17]。

2.2.2 滤料表面膜强度变化

两根滤柱膜强度随时间的变化见表 2。

表 2 不同地下水滤料膜强度随时间变化

Tab.2 Variation of film strength with time for different groundwater filter media

转速/ ($r \cdot \min^{-1}$)	天数/d	脱膜绝对量/g		脱膜相对量/%	
		1#	2#	1#	2#
170	0	0.03	0.03	0.82	0.23
	28	0.09	0.05	9.48	2.61
	56	0.07	0.02	8.05	1.55
190	0	0.04	0.04	1.24	0.83
	28	0.10	0.06	10.82	3.46
	56	0.09	0.03	10.09	2.19

刚开始运行时,脱膜绝对量和脱膜相对量均处于极低水平,运行一段时间后负载强度逐渐降低,这是持续反冲洗所致。在 0~28 d 通过反冲洗去除

了部分负载强度较低的旧锰氧化膜及新生成的锰氧化膜,在29~56 d,进水锰浓度提高到2 mg/L,滤料表面膜增长速率加快,达到增长与脱落动态平衡,由于中后期滤料对锰的去除效果较好,锰氧化物生成速率快,新生成的锰氧化物与滤料表面结合强度高,因此第56天的滤料表面膜负载强度相较于第28天略低。

2.3 不同水质下滤料表面膜表征分析

2.3.1 滤料表面元素组成与形态变化

图7是锰氧化物滤料的SEM表面形貌。原始滤料表面已有锰氧化物(大约为6 g/10 g),相较于挂膜工艺的0.072 g/10 g^[17],负载滤料表面膜量更多,但此时的锰氧化膜较为平整,缺少立体结构,能够提供的吸附点位较少。从图7(a)可以发现,原始负载滤料表面存在较少的1~4 μm小颗粒,而第28天与第56天的滤料表面出现了丰富的颗粒物,形成了大量的立体堆叠与孔隙结构,提供了更多的吸附点位^[18],因此在运行到中后期除氨/锰效果逐步稳定。图7(d)、(e)中出现的细针状晶体为钙矾石,块状晶体为碳酸钙,说明高硬度水质条件下形成的碳酸钙晶体会覆盖滤料表面,这可能是2#滤料活性形成较慢的原因,而针状钙矾石晶体能够增强锰氧化膜结构强度^[19],这解释了2#滤料负载强度较高(2#脱膜绝对量和脱膜相对量均低于1#)的现象。图7(b)中的珊瑚状物质与以往研究中的水钠锰矿形貌一致^[20],这些结构具有较大的表面积,孔隙多,能够提供丰富的吸附点位,且运行时间越长,结构越丰富,其主要组成物质为Mn、O等,与锰氧化物的元素组成一致。

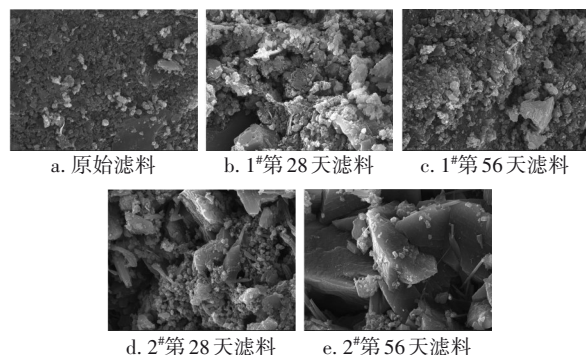


图7 不同水质滤料的SEM照片

Fig.7 SEM of filter media with different influent quality

采用EDS对滤料表面元素进行分析,结果如表3所示。原始滤料的表面元素以Si、C、O、Ca、Mn为主,5种元素占比达到98.61%,其中Mn、O来自锰氧

化物,C、Ca元素来自添加的无机凝胶。从表3可知,1#滤柱滤料表面的锰元素比例持续增加,其中在0~28 d增长了3.56%,28~56 d增长了3.22%,表明滤料表面的锰氧化物含量在持续升高,而1#滤柱除氨/锰效果也逐渐成熟。2#滤柱表面的锰元素比例持续降低,这是由于Ca²⁺参与了锰氧化膜形成,降低了锰元素的比例,而进水Ca²⁺浓度过高会降低锰氧化膜生长速率,降低滤料除氨/锰的性能。从图7也可以看出,1#滤柱的表面具有典型水钠锰矿特征的珊瑚状物质分布密度明显高于2#滤柱,这与EDS分析结果相一致。

表3 滤料表面元素组成随时间的变化

Tab.3 Elemental composition of filter media surface with time %

元素	初始	1#		2#	
		第28天	第56天	第28天	第56天
C	34.14	40.30	34.88	31.89	37.88
O	37.80	31.70	34.02	40.60	37.69
Mg	0.52	0.66	0.76	0.34	0.24
Si	7.98	6.44	4.74	1.56	1.09
Ca	10.36	7.75	9.15	18.39	20.40
Mn	8.33	11.89	15.11	1.90	1.82
Fe	0.87	1.27	1.33	5.32	0.89

2.3.2 XRD分析

对滤料表面锰氧化膜进行X射线衍射(XRD)测试,结果表明,不同运行时间下的滤料具备相似的复杂晶型,在(011)晶面的高强度峰与SiO₂(PDF#85-1054)有关,而(100)晶面、(104)晶面对应CaCO₃(PDF#83-0578)型晶体,这与滤料制备过程中的石英砂介质和胶凝剂有关,而(110)晶面、(200)晶面、(130)晶面与布赛尔矿(PDF#32-1128 Buserite)具有较高重合度。通过对比不同运行时间的XRD图谱可以发现,(104)晶面的衍射峰随着时间延长不断增强,说明在滤料表面形成了碳酸钙结晶。另外,在1#滤柱第28天和第56天的XRD图谱中出现了新的衍射峰,与水钠锰矿(PDF#43-1456 Birnessite)的特征峰吻合,而2#滤柱未出现该衍射峰,说明低碱度、低硬度条件会促进水钠锰矿型锰氧化物的生成。

2.4 除氨及碱度、硬度影响机理探讨

以往的研究表明,NH₄⁺在被吸附到活性锰氧化膜表面后发生了复杂的反应,而且活性锰氧化膜去除氨的过程中有O₂参与^[21],一般认为在Mn(III)/Mn(IV)

被还原为Mn(Ⅱ)的过程中伴随着 NH_4^+ 被氧化为 NO_3^- ,而Mn(Ⅱ)在 O_2 的参与下通过自身催化氧化为高价态的Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅳ),在此循环过程中能够持续氧化 NH_4^+ 。但在高硬度、高碱度水质条件下会显著降低活性锰氧化膜的传质速率,共存阳离子的竞争吸附会占据吸附点位,在长时间运行后 Ca^{2+} 与水中碳酸根结合生成 CaCO_3 沉淀附着在活性锰氧化膜表面,降低了氧化膜的比表面积、孔体积,从而影响其活性及对氨的去除能力。

3 结论

① 负载强化后的锰氧化膜滤料具有较高的膜强度与负载量,在运行前期会发生大量脱落,中后期锰氧化膜能够达到稳定的脱落与更新,高碱度、高硬度地下水条件下表面膜强度与负载量更高。

② 进水碱度和硬度会影响锰氧化膜滤料除氨/锰活性形成,过高的碱度及硬度会降低滤料除氨/锰活性的形成速度,在较低碱度及硬度条件下约24 d活性能够完全形成。

③ 原始滤料表面所形成的锰氧化膜与滤柱运行过程中形成的锰氧化膜存在差异,随着运行时间延长会生成珊瑚状锰氧化物,进水 Ca^{2+} 参与了锰氧化膜的形成,高硬度条件下过多的 Ca^{2+} 会在滤料表面生成大量碳酸钙晶体,影响除氨/锰活性形成。

参考文献:

- [1] 马宝强,王潇,汤超,等.全球地下水资源开发利用特点及主要环境问题概述[J].自然资源情报,2022(8):1-6.
MA Baoqiang, WANG Xiao, TANG Chao, *et al.* Overview of the characteristics of global groundwater resources development, utilization and the main environmental problems [J]. Natural Resources Information, 2022(8): 1-6(in Chinese).
- [2] 封丽,吴光东,赵又霖.中国地下水供水量与经济发展的脱钩趋势及空间聚集性研究[J].长江科学院院报,2022,39(8):159-166.
FENG Li, WU Guangdong, ZHAO Youlin. Decoupling trend and spatial aggregation between groundwater supply and economic development in China [J]. Journal of the Changjiang Academy of Sciences, 2022, 39(8): 159-166(in Chinese).
- [3] 黄文建,陈芳,么强,等.地下水污染现状及其修复技术研究进展[J].水处理技术,2021,47(7):12-18.
HUANG Wenjian, CHEN Fang, YAO Qiang, *et al.* Research progress on groundwater pollution and its remediation technology [J]. Water Treatment Technology, 2021, 47(7): 12-18(in Chinese).
- [4] 张杰,文刚,李凯,等.双向流过滤系统催化氧化同步去除地下水中氨氮和锰[J].中国给水排水,2022,38(21):1-11.
ZHANG Jie, WEN Gang, LI Kai, *et al.* Simultaneous catalytic oxidation removal of ammonia nitrogen and manganese from groundwater in bi-flow filtration system [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(21): 1-11(in Chinese).
- [5] 刘学鹏,潘高峰,赵遥菲,等.地下水中锰污染现状及治理技术进展[J].当代化工研究,2021(23):89-91.
LIU Xuepeng, PAN Gaofeng, ZHAO Yaofei, *et al.* Current status of Mn pollution in groundwater and progress in treatment technology [J]. Modern Chemical Research, 2021(23): 89-91 (in Chinese).
- [6] 宋文恩,李迎龙,吴属连,等.我国南方某城市地下水氨氮污染特征分析[J].清洗世界,2022,38(11):146-148.
SONG Wen'en, LI Yinglong, WU Shulian, *et al.* Analysis of characteristics of groundwater ammonia nitrogen pollution in a city in southern China [J]. Cleaning World, 2022, 38(11): 146-148 (in Chinese).
- [7] 刘昭,徐向前,王思斌,等.含氯预氧化剂与碳材料联用去除饮用水中高浓度锰[J].中国给水排水,2021,37(21):19-25.
LIU Zhao, XU Xiangqian, WANG Sibin, *et al.* Combination of chlorine-containing pre-oxidants and carbon materials to remove high concentration of manganese from drinking water source: synergistic effect and mechanism [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(21): 19-25(in Chinese).
- [8] 杨诚,赵梦,蔡宙.水源水突发性氨氮污染应急处理技术[J].净水技术,2017,36(S2):25-29,135.
YANG Cheng, ZHAO Meng, CAI Zhou. Emergency treatment for sudden ammonia pollution of source water [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(S2): 25-29, 135(in Chinese).
- [9] 罗胜南,尚润东,靳永胜.我国微生物法去除氨氮研究进展[J].生物技术进展,2017,7(2):155-160.
LUO Shengnan, SHANG Rundong, JIN Yongsheng. Research progress on removal of ammonia nitrogen by

- microbial method in China [J]. *Advances in Biotechnology*, 2017, 7(2): 155-160 (in Chinese).
- [10] SATHISHKUMAR K, MURUGAN K, BENELLI G, *et al.* Bioreduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas stutzeri* L1 and *Acinetobacter baumannii* L2 [J]. *Annals of Microbiology*, 2017, 67(1): 91-98.
- [11] 李圭白, 杨海洋, 仲琳, 等. 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(21): 1-6.
- LI Guibai, YANG Haiyang, ZHONG Lin, *et al.* Effect of manganese oxides film activity on removal efficiencies of manganese and ammonia nitrogen by contact oxidation [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(21): 1-6 (in Chinese).
- [12] 白筱莉, 黄廷林, 张瑞峰, 等. 铁锰复合氧化膜同步去除地表水中氨氮和锰[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(12): 4534-4540.
- BAI Xiaoli, HUANG Tinglin, ZHANG Ruifeng, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by iron-manganese co-oxides film [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(12): 4534-4540 (in Chinese).
- [13] 张瑞峰. 复合锰氧化膜催化氧化去除地表水中氨氮/锰的中试试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018: 39-45.
- ZHANG Ruifeng. The Study of the Catalytic Oxidation Removal of Ammonium/Manganese from Surface Water by Manganese Co-oxides Film at Pilot Scale [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018: 39-45 (in Chinese).
- [14] 孙浩. 酸性水钠锰矿型氧化锰对氨氮去除效能及其机理的初步研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 29-33.
- SUN Hao. Preliminary Study on the Removal Efficiency and Mechanism of Acidic Birnessite Manganese Oxide for Ammonia Nitrogen [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 29-33 (in Chinese).
- [15] 布浩, 黄廷林, 郭英明, 等. 石英砂表面活性滤膜去除地下水中氨氮的试验研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4): 1045-1051.
- BU Hao, HUANG Tinglin, GUO Yingming, *et al.* Experimental study on removal of ammonia nitrogen from groundwater by surface active membrane of quartz sand [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(4): 1045-1051 (in Chinese).
- [16] 袁雅姝, 陈正洋, 傅金祥, 等. 地下水源除铁锰滤池调试运行实践及思考[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(15): 35-40.
- YUAN Yashu, CHEN Zhengyang, FU Jinxiang, *et al.* Practice and consideration of commissioning and operation of iron and manganese removal filter treating groundwater in Liaozhong District of Shenyang City [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(15): 35-40 (in Chinese).
- [17] 程亚, 曲木果洱, 熊卫耀, 等. 风干工艺强化催化氧化除氨氮/锰活性滤料膜负载[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(9): 4100-4106.
- CHENG Ya, QUMU Guoer, XIONG Weiyao, *et al.* Membrane loading of active filter media for enhanced catalytic oxidation removal of ammonium/manganese by air-drying process [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(9): 4100-4106 (in Chinese).
- [18] 马红梅. 微污染饮用水源中砷及几种重金属离子的吸附分离过程研究[D]. 上海: 同济大学, 2007: 117-120.
- MA Hongmei. Research on Adsorption Separation Processes of Arsenic and Several Heavy Metal Ions in Slight-polluted Drinking Water Sources [D]. Shanghai: Tongji University, 2007: 117-120 (in Chinese).
- [19] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1569-1581.
- QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, *et al.* Formation and function of ettringite in cement hydrates [J]. *Journal of Silicates*, 2017, 45(11): 1569-1581 (in Chinese).
- [20] CHENG C, ZHANG J, XU J, *et al.* Enhanced removal of nutrients and diclofenac by birnessite sand vertical flow constructed wetlands [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102656.
- [21] CHENG Y, HUANG T L, SUN Y, *et al.* Catalytic oxidation removal of ammonium from groundwater by manganese oxides filter: performance and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 82-89.

作者简介: 窦韩(1998-), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要研究方向为微污染水源水处理。

E-mail: dh@xauat.edu.cn

收稿日期: 2022-11-22

修回日期: 2023-04-13

(编辑: 李德强)