

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 05. 001

论述与研究

曝气流化水钠锰矿耦合浸没式陶瓷超滤膜除锰

吴燕芳, 谭颖诗, 郑欣栩, 郑家乐, 陈嘉棋, 张心意, 杨舒涵,
杜 星

(广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 市政供水中锰离子超标不仅带来感官问题,也会危害身体健康。以太阳能光伏发电为能源构建曝气系统,进而形成流化水钠锰矿耦合浸没式陶瓷超滤膜一体化除锰净水设备。具体来说,就是在抗氧化陶瓷膜池中原位制备极具吸附能力和催化氧化效能的锰氧化物,结合膜滤初期高效截留富集的锰氧化菌,同时采用曝气流化的方式增强悬浮态水钠锰矿除锰能力。结果表明,太阳能光伏发电系统能够满足曝气环节的用电需求,每日最高产电量为48.29 W·h,可以供曝气泵产气241.45 L。该设备对地下水中的锰离子具有良好的去除效果,在进水锰离子<0.5 mg/L的前提下,出水锰离子浓度低至0.008 mg/L,去除率达到98%。运行结束时,膜通量稳定在20 L/(m²·h),依然保持稳定净水效果。微生物分析显示,膜池内存在着大量的锰氧化菌,是系统除锰能力的一项保障。XPS、XRD、拉曼和SEM-EDS分析表明,悬浮态水钠锰矿的形成和成熟有利于提高系统对锰离子的去除能力,是系统除锰的关键所在。

关键词: 太阳能; 除锰; 水钠锰矿; 陶瓷超滤膜; 曝气

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)05-0001-08

Aeration of Fluidized Birnessite Coupling Immersion Ceramic Ultrafiltration Membrane for Manganese Removal from Groundwater

WU Yan-fang, TAN Ying-shi, ZHENG Xin-xu, ZHENG Jia-le, CHEN Jia-qi,
ZHANG Xin-yi, YANG Shu-han, DU Xing

(School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006, China)

Abstract: Excessive manganese in drinking water not only causes sensory problems, but also has negative effects on human health. In this study, solar power was used as the energy source to drive an aeration system, which could fluidify birnessite and then built an integrated equipment for manganese removal with immersion ceramic ultrafiltration membrane. Specifically, manganese oxides with excellent adsorption capacity and catalytic oxidation ability were prepared in situ in the filtration cell for anti-oxidation ceramic membrane. Both the manganese oxidizing bacteria concentrated by membranes in the initial stage of filtration and the aeration-enhanced birnessite in suspension could favor the removal of manganese. The energy provided by solar power system could meet the demand of the electricity for

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52170070); 广东省自然科学基金资助面上项目(2021A1515012275)

通信作者: 杜星 E-mail: hitdusting@163.com

aeration, with a maximum output of 48.29 W·h/d, which enabled the aeration pump to produce 241.45 L gas. This integrated equipment could effectively remove manganese ions from groundwater. The concentration of manganese ions in effluent was less than 0.008 mg/L and 98% removal rate was achieved when the influent manganese ion concentration was less than 0.5 mg/L. At the end of the experiment, the water purification efficiency remained stable when the membrane flux was stabilized at 20 L/(m²·h). The microbial analysis results showed that there were a large number of manganese oxidizing bacteria in the system. The results of XPS, XRD, Raman and SEM-EDS analysis showed that the formation and the maturation of birnessite could improve the manganese removal.

Key words: solar energy; manganese removal; birnessite; ceramic ultrafiltration membrane; aeration

锰被广泛应用于钢铁、化工、电子等领域,其中钢铁制造废水以及矿井废水的肆意排放极大增加了天然水环境中,特别是地下水中锰离子污染的可能性^[1-2]。由此引发的市政供水中锰离子超标不仅在感官上引起居民不适,影响身体健康,而且在工业生产中容易削弱产品品质,造成经济损失^[3-5]。因此,如何高效稳定去除锰离子是一个亟待研究的问题。现有研究和实践表明,天然滤料长期过滤曝气含锰原水后能在其表面形成具备自催化氧化作用的活性层,有助于进一步氧化并去除水中Mn²⁺。此种除锰方法发展较为成熟,但天然滤料形成锰氧化物层一般需要几个月,启动周期较长^[6-7]。

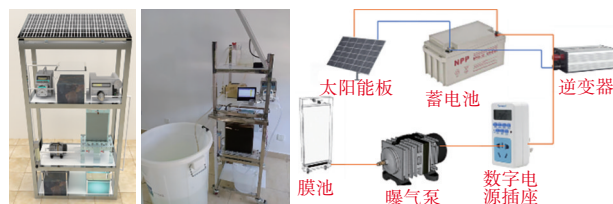
在天然滤料表面通过原位氧化快速制备锰氧化物层,是缩短锰去除启动周期的一种有效途径^[8-9],其本质是锰质活性滤膜通过化学催化氧化将游离态Mn²⁺转化为固态高价锰离子^[6]。近年来膜法水处理技术发展迅速,其中具有无污染、机械性能稳定、占地面积小、集成化等特点的陶瓷超滤膜得到了广泛应用^[10]。课题组在前期已经利用陶瓷膜池原位氧化快速促进锰氧化物层初期成型,结合膜滤初期高效截留富集的锰氧化菌,探究重力驱动陶瓷膜过滤对地下水中Mn²⁺的去除效率^[11],结果表明陶瓷超滤膜与水钠锰矿的结合可以实现良好的除锰效果,但产水通量只有3.7~4.3 L/(m²·h)。鉴于此,本研究采用浸没式膜池曝气流化的方式增进悬浮态水钠锰矿除锰效能,使悬浮态水钠锰矿与地下水中游离态的二价锰离子发生均相反应,在保障除锰效率的同时,实现更高的产水通量。此外,该系统的运行充分利用太阳能发电进行曝气,有效节约能源,实现清洁生产^[12-13]。基于此,构建了太阳能产

电曝气流化水钠锰矿耦合浸没式陶瓷超滤膜一体化除锰设备,在评估太阳能产电供电与曝气效率关系基础上,考察其在长期运行过程中的除锰效能与产水效率,并探究除锰机理,旨在为农村分散式地下水除锰提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置由原水水箱、蠕动泵、陶瓷膜池、稳流水箱、曝气泵、气体流量计以及压差采集系统组成(见图1),其中曝气泵由太阳能产电供电运行。太阳能产电供电系统采用单晶55 W太阳能板,尺寸为530 mm×640 mm×25 mm,配备一台12 V、24 A·h蓄电池以及一台12 V转220 V的电压逆变器,总功率为300 W,装置同时具备60 V/3 A直流稳压可调电源。原水水箱中的含锰原水经过输水管道被输送至膜池内,同时使用曝气泵向膜池内持续曝气,再经蠕动泵从膜组件内抽吸出水,其间通过压力采集器采集压差数据。陶瓷中空平板膜的有效膜面积为0.141 m²,孔径为0.45 μm。



a. 系统三维图 b. 系统实物图 c. 太阳能发电系统连接原理示意

图1 系统搭建及太阳能发电系统

Fig.1 System construction and solar power system

1.2 实验材料

1.2.1 水钠锰矿的制备

在装有纯水的烧杯中加入MnSO₄·H₂O溶液以

及 KMnO_4 溶液,同时使用磁力搅拌器进行搅拌,之后加入10%的 NaOH 溶液,目的是中和反应生成的酸以及添加使水钠锰矿成型的钠离子,搅拌15 min后加入粉末活性炭进行充分混合^[11],最后将制备好的水钠锰矿溶液倒入膜池内。

1.2.2 实验用水

采用模拟地下水进行实验。将自来水使用PP棉和活性炭过滤,静置一段时间以去除余氯,并在水中加入 NaCl 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以模拟地下水中的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、硬度、碱度和离子强度等指标。模拟地下水的pH为7~8, Mn^{2+} 为0.5~1.3 mg/L, Ca^{2+} 为39.5 mg/L, Fe^{3+} 为0.3 mg/L。

1.3 实验方法

1.3.1 太阳能产电供电与曝气系统的适配性

根据一体化装置中曝气系统的用电需要,搭建一套小型太阳能产电供电系统,利用蓄电池储存光伏产生的电能,并使用逆变器转换电压使其达到220 V,通过电力线路连接蓄电池与曝气泵,使后者正常运行。

1.3.2 系统除锰特性研究

实验所用的各种装置按不同高度放置,通过进水泵将含锰原水输送至稳流水箱中,再依靠重力作用流入膜池内,同时由曝气泵向膜池内持续通入空气,曝气量由气体流量计控制,用于流化膜池的颗粒,之后利用出水泵促使膜滤出水,并由清水池储存。

装置运行过程中检测常规水质指标,包括系统进出水 Mn^{2+} 浓度、温度、多糖、蛋白质、细菌含量等,同时检测膜通量与跨膜压差的变化;实验结束后,对膜池内的水钠锰矿样品进行扫描电镜元素图谱分析(SEM-EDS)、X射线光电子能谱(XPS)分析、X射线衍射(XRD)分析、拉曼分析。

1.4 检测指标与方法

1.4.1 常规水质检测指标

装置运行阶段,每天均收集一次原水水样与膜滤出水水样,用于基础水质指标检测分析,包括温度、锰离子。温度使用水银温度计检测,锰离子用原子吸收分光光度计(AA320N)火焰氧化法测定,检测波长为279.5 nm。

1.4.2 膜通量测试

膜通量按下式计算:

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A 为陶瓷膜的有效面积, m^2 ; t 为时间间隔,h; V 为溶液体积变化,L。此实验通量计算的 t 为1 min,即测量1 min内从出水泵流入量筒内的水量,以此得到膜出水通量数据。

1.4.3 微生物指标

细菌总数:采用平板计数法分别对膜组件出水与原水进行细菌总数测定。水样稀释至适当浓度梯度后,取1 mL稀释液放入培养皿中,之后倒入培养基进行混合,倒平板放置在37.5 °C的恒温培养箱中培养48 h后计数。所有水样都设平行组。

锰氧化菌数:采用最大可能数法(MPN法)测定膜组件出水与原水中锰氧化菌数。取一定数量装有锰氧化菌培养基的测试管,设置好合适的反应梯度,将原水和膜组件出水水样按照设置好的倍数依次稀释,每个稀释倍数设置3个测试管,在室内常温下反应2周后观察测试管颜色变化(是否呈阳性反应),根据MPN检索表计算锰氧化菌数。

1.4.4 水钠锰矿样品表征

取膜池内的水钠锰矿样品,在室温下彻底干燥后进行表征。

X射线衍射分析:XRD可以测定氧化物的结晶度。通过X射线衍射仪(日本理学Ultima VI型)测量膜池内水钠锰矿样品,并且使用单色 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$)在室温下进行测量, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 110^\circ$,步长为 0.025° 。

X射线光电子能谱分析:使用Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪对样品表面除氮元素以外的所有元素进行元素种类及化学形态分析,确定锰的价态组成。

SEM-EDS分析:使用聚焦离子束场发射扫描电子显微镜(捷克TESCAN MIRA LMS)观察膜池内水钠锰矿样品的表面形貌,并结合X射线能谱仪(牛津能谱)对样品表面进行分析。能谱仪探测器采用有效面积为 50 mm^2 的Oxford Silicon Drift(OSD)电制冷探测器。

拉曼分析:使用微共焦拉曼光谱仪在532 nm波长下测量水钠锰矿样品,测试时间为40 s。

2 结果与讨论

2.1 太阳能光伏发电系统产电效能

太阳能板通过多功能直流表与蓄电池连接,每

天在18:00左右记录该表显示的数据,共记录了69 d的产电量。同时,在曝气泵和电源之间加入一个多功能插座记录曝气泵的用电量,以200 L/h的排气量开启曝气泵30 min,记录曝气泵的耗电量,通过耗电量与排气量对应的线性关系得出二者之间的关系式。

如图2所示,太阳能光伏发电系统会受到天气的影响,在运行检测时段内,太阳能板每日产电量为9.98~48.29 W·h,其对应的产气量为49.9~241.45 L。为了保障该系统的稳定供电,可以通过增加太阳能板面积与数量来得到更大的产电量,进而适对应应的产气量。综上,该太阳能产电供电系统稳定,可满足曝气泵的用电需求且具有较强的适配性^[14]。

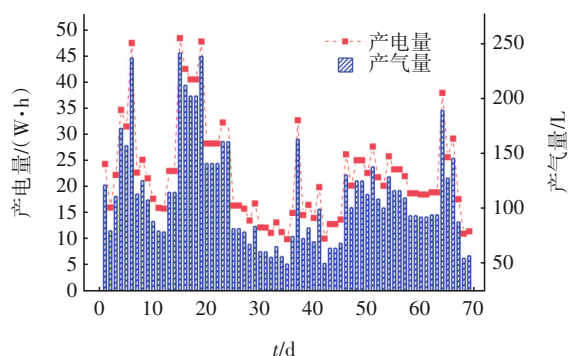


图2 曝气泵产气量与太阳能供电量的关系

Fig.2 Relationship between gas production and solar energy supply

2.2 水钠锰矿耦合陶瓷膜系统的除锰效能

2.2.1 除锰效能

如图3所示,在第1~5天,原水中的 Mn^{2+} 被初期投加的水钠锰矿快速吸附^[15],出水 Mn^{2+} 浓度从1.0 mg/L降到0.1 mg/L以下。但由于水钠锰矿的吸附位点有限,从第6天开始出水 Mn^{2+} 浓度逐渐回升至0.7~0.8 mg/L左右。可见,在初始阶段水中的 Mn^{2+} 主要通过水钠锰矿的物理吸附作用而去除^[16]。

随着实验的进行,超滤膜高效截留富集的锰氧化菌将由扩散作用吸附于锰氧化菌表面的 Mn^{2+} 通过生物氧化作用转化成高价锰而去除^[17],Bruins等人^[18]的研究也表明传统地下水除锰处理前期存在生物氧化作用。同时膜池中悬浮态颗粒逐渐形成对 Mn^{2+} 具有化学催化氧化作用的锰氧化物,其吸附的 Mn^{2+} 在化学催化氧化作用下转化为高价锰而得以去除,二者的作用使得出水 Mn^{2+} 浓度降至0.4~

0.6 mg/L左右。但第36~52天出水 Mn^{2+} 浓度逐渐回升至与原水浓度相当,这是因为当水钠锰矿吸附速率大于氧化速率时,被吸附的 Mn^{2+} 不能被全部氧化,使催化剂不能全部得到再生,吸附能力耗尽时,出水锰浓度就会迅速增大^[6]。

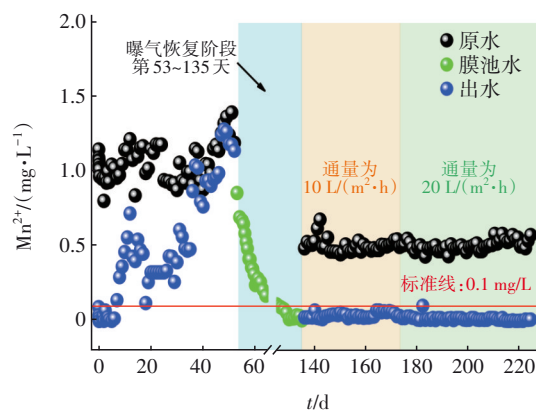


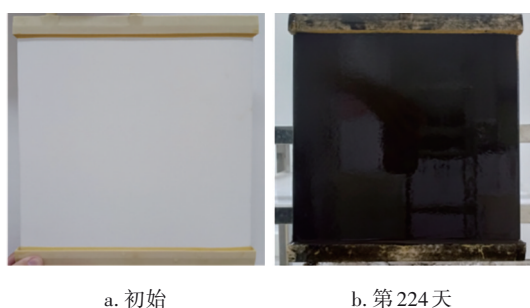
图3 装置进出水锰离子浓度的变化

Fig.3 Changes of manganese ion concentration of influent and effluent

为加快悬浮态水钠锰矿的成熟与锰质活性滤膜的形成,在第53~135天停止向膜池内通入原水,降低水钠锰矿负荷。其中,第53~64天膜池内仅保留曝气条件,膜池液面维持恒定,此时膜池内的 Mn^{2+} 浓度逐渐下降。推测持续的曝气促进了水钠锰矿的成熟,加速其吸附的 Mn^{2+} 进行自催化氧化作用的进程,同时锰氧化菌也参与了 Mn^{2+} 的去除,最终膜池内 Mn^{2+} 浓度降至0.1 mg/L以下;第65~123天,膜池未进行清洗与排泥,处于停滞阶段;第124~135天,膜池内恢复曝气条件,同时每天监测膜池内 Mn^{2+} 浓度。结果表明, Mn^{2+} 浓度没有回升且均保持在0.1 mg/L以下,推测此时悬浮态水钠锰矿与锰质活性滤膜成熟,对水中 Mn^{2+} 的去除作用较好。

在第136天,开始向膜池内通入 Mn^{2+} 浓度为0.5 mg/L的原水,直至第224天,出水 Mn^{2+} 浓度均维持在0.1 mg/L以下,低至0.008 mg/L,除锰效果稳定。以前的研究也表明,成熟砂滤器中 Mn^{2+} 的去除主要通过水钠锰矿的化学自催化氧化来实现^[3], Mn^{2+} 的去除效率与水钠锰矿密切相关^[19]。

对陶瓷膜表面形态变化的测定结果显示,经过224 d的运行后陶瓷膜表面沉积了一层黑褐色物质,为氧化锰化合物(见图4)。Bruins等人^[18]的研究同样在实验运行一段时间后在过滤介质上观察到薄灰色的黑色斑点,即氧化锰沉积物。



a. 初始 b. 第224天

图4 陶瓷膜形态的变化

Fig.4 Change in the morphology of ceramic membrane

为期224 d的实验结果表明系统对 Mn^{2+} 具有良好的去除效果,并观察到三个不同的阶段:①初始阶段,悬浮态水钠锰矿的吸附作用对 Mn^{2+} 的去除占主导地位,但其吸附位点有限,锰质活性滤膜逐渐在陶瓷膜表面形成;②曝气恢复阶段,停止投加 Mn^{2+} ,降低水钠锰矿的负荷,通过曝气手段加快悬浮态水钠锰矿的成熟;③成熟阶段,悬浮态水钠锰矿与膜面沉积锰质活性滤膜成熟,通过化学自催化氧化作用将 Mn^{2+} 氧化为高价锰而去除。

2.2.2 跨膜压差与膜通量的变化

第0~173天,控制出水通量在 $10\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,这段时间内陶瓷膜跨膜压差由运行初期的 2.29 kPa 升高至 3.28 kPa ,上升速率约为 $0.006\text{ kPa}/\text{d}$;第174天,提高通量至 $20\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,在第174~224天陶瓷膜跨膜压差由 3.28 kPa 上升至 5.14 kPa ,上升速率约为 $0.036\text{ kPa}/\text{d}$ 。两种通量下,陶瓷膜的跨膜压差上升均较缓慢,表明陶瓷膜表面受污染情况较轻^[20]。这是因为系统持续曝气,气泡与膜池内悬浮态水钠锰矿不断擦洗陶瓷膜表面,减缓了锰氧化物在膜表面的沉积。前期的研究也表明,在水钠锰矿中加入疏松多孔的粉末活性炭,沉积的水钠锰矿层较为疏松^[11]。探究通量变化之后的除锰效能,出水锰离子浓度保持在 $0.1\text{ mg}/\text{L}$ 以下,说明悬浮态水钠锰矿与锰质活性滤膜成熟后,即使改变通量,系统仍能保持优异的除锰效能。

2021年度《中国水资源公报》显示,我国人均生活用水量为 $176\text{ L}/\text{d}$,若膜通量为 $20\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,系统产水量可以达到 $67\text{ L}/\text{d}$,扩大生产规模,采用面积为 1.5 m^2 的陶瓷膜可以满足一户四口的日常生活用水需求。

2.3 微生物指标分析

表1为第0天与第224天膜池内多糖、蛋白质、

细菌总数与锰氧化菌数的对比。经过224 d的运行,悬浮态水钠锰矿成熟后,膜池内部的多糖、蛋白质含量均有一定程度的增多,表明膜池内的悬浮态水钠锰矿微生物新陈代谢产物增多,活性变高,不断进行锰氧化菌生物氧化去除 Mn^{2+} 的过程。同时,膜池内的细菌总数从第0天的 $6.38\times 10^4\text{ CFU}/\text{mL}$ 增大至 $3.81\times 10^6\text{ CFU}/\text{mL}$,锰氧化菌数从 $2.00\times 10^3\text{ MPN}/\text{mL}$ 增大至 $4.39\times 10^5\text{ MPN}/\text{mL}$,均有明显的增长;同时膜池内的细菌总数比原水多,说明悬浮态水钠锰矿内生物量变大,陶瓷膜与粉末活性炭为锰氧化菌提供了良好的生长环境^[11]。

表1 系统在各处理阶段的微生物指标变化情况

Tab.1 Change of microbial indexes in each treatment stage of the system

项 目		原水	膜池水	出水
蛋白质/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	第0天	2.219	3.715	0.202
	第224天	1.792	4.021	0.182
多糖/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	第0天	1.479	1.905	1.479
	第224天	3.464	7.127	0.306
细菌总数/ ($\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$)	第0天	5.50×10^3	6.38×10^4	0.25×10^3
	第224天	2.93×10^4	3.81×10^6	5.00×10^3
锰氧化菌数/ ($\text{MPN}\cdot\text{mL}^{-1}$)	第0天	1.00×10^3	2.00×10^3	0.10×10^3
	第224天	4.75×10^3	4.39×10^5	0

2.4 水钠锰矿样品表征

采用XPS分析来揭示水钠锰矿样品中锰离子的价态。如图5(a)所示, $Mn\ 2p$ 光谱可以分成两个峰,体现出氧化锰具有混合价位的特点。 $Mn\ 2p_{3/2}$ 在 $640.9/643.6\text{ eV}$ 的带能峰证明了 $Mn(III)$ 和 $Mn(IV)$ 的存在^[21]。系统运行初期, MnO_x 中 $Mn(IV)$ 和 $Mn(III)$ 的原子百分比分别为 15.7% 和 84.3% ,第224天时则分别为 27.9% 和 72.1% 。 $Mn(IV)$ 具有很强的吸附能力^[22],第224天时 $Mn(IV)$ 含量增多,表明对锰离子的吸附能力增强,可获得良好的除锰效果。

实验初始与第224天的XRD分析结果显示,所有样品均可以观察到对应于水钠锰矿和 MnO_2 的衍射峰。在第224天的样品中观察到 $28.851^\circ(110)$ 对应的 MnO_2 的特征峰^[23],在 $12.380^\circ(001)$ 、 $24.992^\circ(212)$ 和 $35.743^\circ(144)$ 处观察到的特征峰则与水钠锰矿的特征峰相对应^[24-25]。在系统运行初期的样品中可以在 $20.173^\circ(100)$ 和 $37.057^\circ(311)$ 处发现特征峰^[26-27],与 MnO_2 相对应。但第224天的样品在这两处没有发现特征峰,说明部分 MnO_2 逐渐转变为水

钠锰矿^[22],有效提高了除锰效率。第224天时水钠锰矿的特征峰较小,是由于其结晶程度较弱。

拉曼光谱可以分析晶体的振动行为,是研究滤饼层组成和结构的一种有效方法。图5(c)为膜池内水钠锰矿样品的拉曼光谱分析结果,发现与氧化锰特征峰类似^[11]。在495~508、555~577、615~645

cm^{-1} 的拉曼偏移处可以识别出三个主要的吸收峰,且与水钠锰矿的拉曼光谱一致^[24]。由第0天和第224天的拉曼光谱可知水钠锰矿的主要频带为高频区域的频带,且在水钠锰矿成熟的前期已存在部分水钠锰矿,第224天样品的拉曼光谱中的峰不是很清晰,表明其结晶程度较弱^[18]。

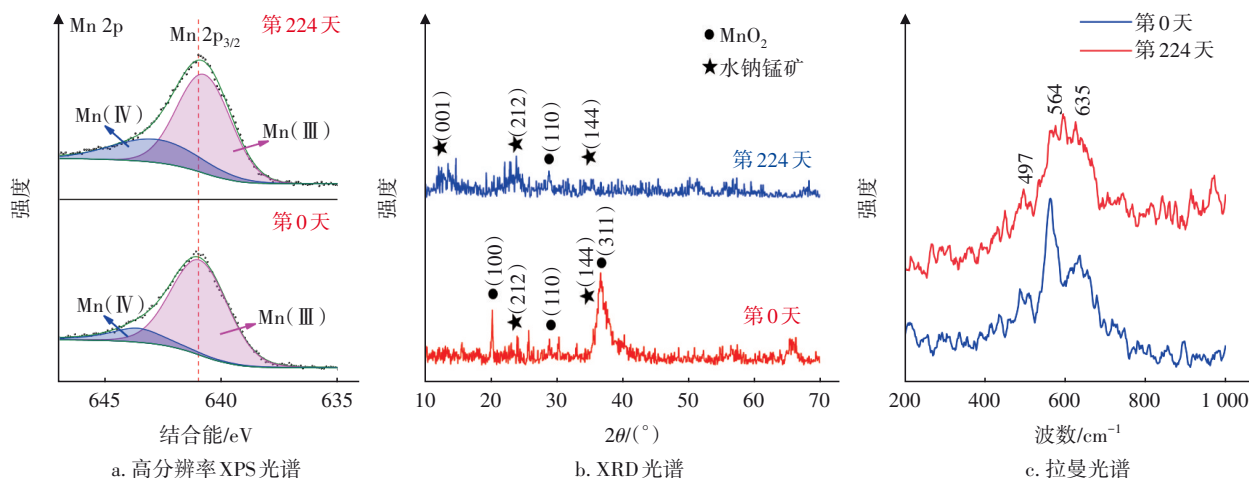


图5 水钠锰矿样品的高级表征图像

Fig.5 Advanced characterization image of birnessite samples

2.5 水钠锰矿样品SEM-EDS图谱分析

SEM是鉴定水钠锰矿样品微观结构的强有力的表征工具。图6为水钠锰矿样品在第0天和第224天的SEM照片。附着在活性炭上的水钠锰矿呈现出花状结构^[11],且分布均匀。经过224 d实验后,水钠锰矿颗粒团变大,结构疏松,且Mn元素的分布

程度变大[图6(a-4)与图6(b-4)对比],水钠锰矿呈现片层状结构,能够提供更多的吸附位点,进而实现更高的除锰效率。在先前的研究中也同样发现,随着装置的运行,水钠锰矿表面出现类似于珊瑚或海绵结构中的“分层”图案,这是水钠锰矿成熟的标志^[11]。

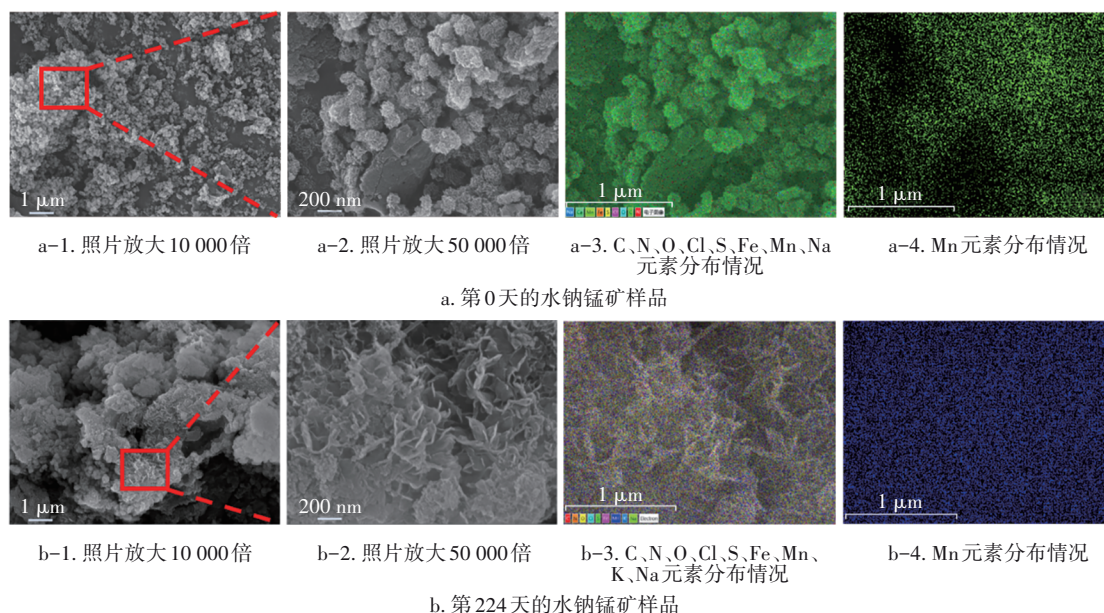


图6 水钠锰矿样品的扫描电镜照片及EDS元素分析

Fig.6 Scanning electron microscopy and EDS elemental analysis of birnessite samples

EDS元素分析显示,经过224 d的运行后Mn、O元素占比明显增加,第0天时Mn、O、C元素的质量分数分别为6.96%、17.23%、75.55%,第224天时Mn、O、C元素的质量分数分别为47.76%、26.96%、12.11%,Mn、O成为主要元素。因为水钠锰矿的成分为 $(\text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$,主要组成元素是Mn和O^[6],说明膜池内的悬浮态颗粒逐渐形成悬浮态水钠锰矿。

3 结论

① 成功构建了太阳能曝气流化水钠锰矿耦合浸没式陶瓷超滤膜一体化除锰设备,在运行过程中曝气系统保持稳定,说明太阳能产电量可以满足曝气用电需求,具有绿色节能环保、运行稳定、集成化和管理方便的特点。

② 该一体化设备对地下水中的二价锰具有良好的去除效果,当悬浮态水钠锰矿与锰质活性滤膜成熟时,在进水锰浓度 $<0.5 \text{ mg/L}$ 时, Mn^{2+} 去除率高达98%,系统出水 Mn^{2+} 浓度低至 0.008 mg/L ,且运行稳定。运行结束时,出水通量保持在 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,跨膜压差上升速率约为 0.036 kPa/d ,说明膜污染程度较轻,系统的长期稳定运行得以实现。

③ 膜池内存在大量的锰氧化菌,且生物活性较大,是维持系统除锰效能的一项保障。随着过滤时间的延长,被吸附的二价锰在锰质活性滤膜的接触催化作用下被氧化为高价锰,水钠锰矿趋于成熟,其化学催化氧化作用为系统除锰的关键所在。

参考文献:

- [1] LI Y, HUANG H, XU Z, *et al.* Mechanism study on manganese (II) removal from acid mine wastewater using red mud and its application to a lab-scale column [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119955.
- [2] PATIL D S, CHAVAN S M, OUBAGARANADIN J U K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 468-487.
- [3] YANG H, YAN Z, DU X, *et al.* Removal of manganese from groundwater in the ripened sand filtration: biological oxidation versus chemical auto-catalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123033.
- [4] 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).
- [5] 张蔚, 朱江龙. 地下水铁锰污染及治理方法[J]. *广东化工*, 2018, 45: 163-164, 153.
- ZHANG Wei, ZHU Jianglong. Iron and manganese pollution in groundwater and its treatment methods [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45: 163-164, 153 (in Chinese).
- [6] 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, 75.
- 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, 75(in Chinese).
- [7] 马雪雨, 伍昌年, 薛莉婷, 等. 饮用水除铁除锰原理与技术进展[J]. *西安文理学院学报(自然科学版)*, 2023, 26(3): 81-87.
- MA Xueyu, WU Changnian, XUE Liping, *et al.* Principle and technological progress of iron and manganese removal from drinking water [J]. *Journal of Xi'an University (Natural Science Edition)*, 2023, 26(3): 81-87(in Chinese).
- [8] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 322-329.
- [9] 钟爽, 吕聪, 王斯佳, 等. 接触氧化除锰滤池的快速启动[J]. *化工学报*, 2011, 62(5): 1435-1440.
- ZHONG Shuang, LÜ Cong, WANG Sijia, *et al.* Quick start-up of filter for removing manganese by contact oxidation method [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(5): 1435-1440(in Chinese).
- [10] LU D, LIU Q, ZHAO Y, *et al.* Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis-membrane distillation (UF-FO-MD) system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 275-287.
- [11] 刘垚. 重力驱动陶瓷膜耦合水钠锰矿功能层除锰性能及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.

- LIU Yao. Study on Manganese Removal Performance and Mechanism of Gravity Driven Ceramic Membrane Coupled with Functional Layer of Birnessite [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022 (in Chinese).
- [12] OTTER P, SATTLER W, GRISCHEK T, *et al.* Economic evaluation of water supply systems operated with solar-driven electro-chlorination in rural regions in Nepal, Egypt and Tanzania[J]. Water Research, 2020, 187:116384.
- [13] 蒋微微. 太阳能在农村生活污水处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(S1): 194-196,370.
JIANG Weiwei. Application of solar energy in rural sewage treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34 (S1): 194-196, 370 (in Chinese).
- [14] 张月强, 刘艳军, 于成鹏, 等. 太阳能曝气净化槽处理农村生活污水的运行及研究[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(22): 213-216.
ZHANG Yueqiang, LIU Yanjun, YU Chengpeng, *et al.* Operation and research of solar aeration johkasou for rural domestic sewage[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(22): 213-216(in Chinese).
- [15] JIANG S, RAO P, HUANG H, *et al.* Performance of a ceramsite-enhanced gravity-driven ceramic membrane (GDCM) for simultaneous manganese ion and ammonia removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 389: 136082.
- [16] TEKERLEKOPOULOU A G, PAVLOU S, VAYENAS D V. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88 (5): 751-773.
- [17] 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).
- [18] BRUINS J H, PETRUSEVSKI B, SLOKAR Y M, *et al.* Biological and physico-chemical formation of birnessite during the ripening of manganese removal filters [J]. Water Research, 2015, 69: 154-161.
- [19] DU X, LIU Y, MA R, *et al.* Gravity-driven ceramic membrane (GDCM) filtration treating manganese-contaminated surface water: effects of ozone (O_3)-aided pre-coating and membrane pore size[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130603.
- [20] 王运超, 高小波, 王珂, 等. MBR动态曝气及其在膜污染控制中的应用研究[J]. 水处理技术, 2016, 42 (2): 92-95,99.
WANG Yunchao, GAO Xiaobo, WANG Ke, *et al.* Study on dynamic aeration of MBR and its application in membrane pollution control [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(2): 92-95,99(in Chinese).
- [21] ILTON E S, POST J E, HEANEY P J, *et al.* XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides [J]. Applied Surface Science, 2016, 366: 475-485.
- [22] DU X, LIU Y, RAO P, *et al.* Pre-depositing PAC-birnessite cake layer on gravity driven ceramic membrane (GDCM) reactor for manganese removal: the significance of stable flux and biofilm [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118623.
- [23] LE Q, WANG T, TRAN D N H, *et al.* Morphology-controlled MnO_2 modified silicon diatoms for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(22): 10856-10865.
- [24] JULIEN C, MASSOT M, BADDOUR-HADJEAN R, *et al.* Raman spectra of birnessite manganese dioxides [J]. Solid State Ionics, 2003, 159(3): 345-356.
- [25] ZHANG L, NIE Y, HU C, *et al.* Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H_2O_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1): 780-785.
- [26] HU Q, TANG M, HE M, *et al.* Core-shell $MnO_2@CoS$ nanosheets with oxygen vacancies for high-performance supercapattery [J]. Journal of Power Sources, 2020, 446: 227335.
- [27] HAN M, YAO J, HUANG J, *et al.* Synergistic chemical and electrochemical strategy for high-performance Zn// MnO_2 batteries [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(2): 107493.

作者简介: 吴燕芳(2003-), 女, 广西贵港人, 本科, 研究方向为饮用水安全保障技术。

E-mail: wualaa@163.com

收稿日期: 2023-08-02

修回日期: 2023-09-04

(编辑: 李德强)