

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.005

高压气体流化陶粒耦合陶瓷膜反应器除锰

罗铿俊, 杨舒涵, 刘晓斌, 王晓锐, 张心意, 宋伟, 杜星
(广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 地下水中过量的锰离子会影响饮用水口感,更会对人体健康产生危害。开发了高压气体流化陶粒耦合重力式驱动陶瓷膜一体化设备,通过前期制备的锰氧化物、初期快速富集的锰氧化菌以及水钠锰矿自催化氧化的协同作用,实现了高效、稳定除锰。同时,采取间歇式高压气体流化陶粒剥离膜面污染层以控制膜污染,从而增强设备净水效能。该系统具有良好的除锰性能与产水效能,在进水锰离子浓度约为0.5 mg/L的条件下,出水锰离子浓度可以降低至0.01 mg/L,整体去除率高达98%。运行后期,出水锰离子浓度保持稳定(<0.1 mg/L),并且膜通量稳定在20 L/(m²·h)左右。运行结束后,对反应器内的功能层样品进行XPS、XRD、SEM和红外分析,发现反应器内存在水钠锰矿型锰氧化物,这是系统高效除锰的关键所在。

关键词: 陶粒; 水钠锰矿; 陶瓷膜; 高压气体流化; 除锰

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0027-07

Manganese Removal Using High-pressure Gas Fluidized Ceramsite Coupled with Ceramic Membrane Reactor

LUO Keng-jun, YANG Shu-han, LIU Xiao-bin, WANG Xiao-kai, ZHANG Xin-yi,
SONG Wei, DU Xing

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

Abstract: Excessive levels of manganese ions in groundwater can affect the taste of drinking water and pose risks to human health. This work developed an integrated system for manganese removal utilizing high-pressure gas fluidized ceramsite coupled with a gravity-driven ceramic membrane. Specifically, the system achieved efficient and stable manganese removal based on the synergistic effect of pre-prepared manganese oxides, the rapid initial enrichment of manganese-oxidizing bacteria, and the great autocatalytic oxidation capacity of birnessite. Intermittent high-pressure gas aeration was employed for fluidifying the ceramsite to peel off the fouling layer on the membrane surface. Thereby, the water purification performance of the integrated device also could be enhanced with the membrane fouling mitigating. The system exhibited excellent manganese removal performance and water production capability. With an influent manganese concentration of 0.5 mg/L, the effluent manganese concentration could be reduced to 0.01 mg/L with the removal rate of 98%. In the stable stage, the effluent manganese concentration was maintained at a stable level (<0.1 mg/L), with the membrane flux consistently at 20 L/

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52170070); 广东工业大学青年百人计划A类项目(263113906)

通信作者: 宋伟 E-mail: songwei_hit@gdut.edu.cn

($\text{m}^2 \cdot \text{h}$). After the experiment, XPS, XRD, SEM, and infrared analysis were conducted on samples from the functional layer within the reactor, confirming that the presence of birnessite was critical for manganese removal in this system.

Key words: ceramsite; birnessite; ceramic membrane; high-pressure gas fluidization; manganese removal

在我国以地下水为主要饮用水和工业用水水源的地区,伴随城镇化发展的同时,地下水中锰离子(Mn^{2+})含量逐年攀升造成的水安全问题也日益突出^[1],部分地区的 Mn^{2+} 含量远超《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中0.1 mg/L的限值。水中过量的 Mn^{2+} 不仅影响饮用水的口感^[2],也会对人体健康产生危害,而且 Mn^{2+} 超标会增加工业生产的成本,造成经济损失^[3]。天然水(pH为6~8)中 Mn^{2+} 具有较高的氧化还原电位,难以直接通过自然氧化作用去除。因此,地下水中 Mn^{2+} 的高效去除是水安全保障中亟需关注和解决的问题。

已有的研究表明,长期运行的滤池滤料表面会形成一层具有催化氧化作用的锰质活性滤膜^[4],并且在接触氧化滤池中锰质活性滤膜能够通过化学催化氧化作用有效去除水中的锰^[5-6]。前期研究发现,通过投加粉末活性炭以及持续不间断地曝气可以促使锰质活性滤膜快速成熟,然而持续不间断曝气会在陶瓷膜表面逐渐积累锰氧化物,堵塞膜表面进而导致膜通量下降,在降低除锰效率的同时能耗也较高。基于以上分析,为解决长期运行时膜通量降低的问题,本研究探究在反应器中填入陶粒,并采用间歇曝气流化陶粒的方式,以促进水钠锰矿扩散到反应器中^[7]。悬浮的水钠锰矿可与游离态的 Mn^{2+} 发生均相反应^[8],但存在着水流不完全流经锰质活性滤膜与产水量低的问题。针对上述问题,课题组利用无机陶瓷膜的优点,如耐高温、耐化学腐蚀、抗污染能力强、机械强度高、孔径分布均匀和使用寿命长等,在陶瓷膜表面附着水钠锰矿以制备锰质活性滤膜,并通过膜滤截留作用在初期高效截留富集锰氧化菌^[9]。结果表明,陶瓷超滤膜与水钠锰矿相结合具有良好的除锰效果^[10]。同时,曝气流化还可以减小跨膜压差,不仅保证除锰效率,同时也使得产水通量能维持在较高水平。

笔者开发了高压气体流化陶粒耦合陶瓷膜反应器一体化设备,深入探究了填充陶粒对控制膜污

染和除锰效能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置由曝气系统、蓄水池、陶瓷膜反应池、原水蓄水桶与原水提升泵构成(见图1),分为三个主要部分:原水蓄水桶与原水提升泵组成第一部分,通过原水提升泵将原水运输至蓄水池,利用重力势能实现进水;第二部分为陶瓷膜反应池,其中安装有陶瓷膜组件,并填充陶粒至中部高度以促进过滤过程;第三部分为曝气系统,采用空压机曝气,在促使陶粒流化的同时,对陶瓷膜表面进行冲刷擦洗。通过顺序分层摆放不同装置,并利用高差充分发挥重力势能的作用,从而无需额外能源投入,实现水流的部分自由流动。



a. 装置三维图

b. 装置实物图

图1 试验装置

Fig.1 Integrated device for manganese removal

1.2 试验材料

1.2.1 水钠锰矿制备

在装有393.8 mL双蒸水的烧杯中,先加入80 mL $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液(0.5 g/L)和25 mL KMnO_4 溶液(2.188 g/L),使用磁力搅拌器在800 r/min转速下进行搅拌。然后加入1.2 mL NaOH 溶液(1 mol/L),其目的是为了中和硫酸锰与高锰酸钾反应产生的酸,同时为制备水钠锰矿(500 mL)提供 Na^+ 。搅拌35 min后加入0.2 g粉末活性炭并充分混合^[10]。

1.2.2 原水配制

试验期间,平均每天需要80 L模拟原水,其采用NaCl(1 mol/L)、FeSO₄·7H₂O(0.06 g/L)、CaCl₂(1 mol/L)、NaHCO₃(0.4 mol/L)和MnSO₄·H₂O(0.5 g/L)配制。在试验过程中,调整原水的pH在7~8, Mn²⁺浓度约为0.5 mg/L。

1.3 试验方法

1.3.1 工作原理

水钠锰矿的特殊层状结构赋予了其优异的离子交换能力,尤其在处理含有二价金属离子(如Pb²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺)的水体时表现出显著的吸附性。值得一提的是,水钠锰矿对Mn²⁺的亲合力极为突出,能够在极短的时间内(少于1 s)完成对Mn²⁺的吸附过程。除锰机理涉及两个主要步骤:原水在通过滤料表面的锰质活性滤膜时被有效吸附;随后,吸附的Mn²⁺会经由连续形成的MnO_x(氧化锰)的催化氧化作用被去除。

陶瓷膜过滤技术依赖其内部的多孔结构来截留离子,并在跨膜压差的驱动下实现物质的分离,其特殊的膜表面结构及刚性的膜孔径分布,能有效截留水钠锰矿,使出水水质稳定。

1.3.2 系统除锰特性研究

采用间歇曝气流化试验,平均每2 d曝气一次,每次持续5 min,进气压力为4 MPa。曝气过程中,高压气体带动陶粒擦洗陶瓷膜表面,从而有效去除表面附着的污染物。同时,还可促进水钠锰矿功能层的重新构建,进而提升除锰性能。通过规律性的间歇曝气流化,成功缓解了膜通量下降的趋势。

在运行期间,检测的主要指标有Mn²⁺浓度、锰氧化菌数、细菌总数、多糖、蛋白质和pH等,同时还关注了膜通量的变化。在试验结束后,为深入了解陶瓷膜表面水钠锰矿的物理和化学特性,对膜表面进行采样,并使用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)和X射线光电子能谱(XPS)进行分析。

1.4 检测指标及方法

1.4.1 日常取样检测工作

在装置运行期间,每日取原水、膜池水和反应器出水各5 mL,并测量Mn²⁺浓度和pH。操作过程包括:使用1 mL移液管向水中滴入0.1 mL浓HNO₃溶液,充分混合;随后利用AA320N型原子吸收分光光度计测定Mn²⁺浓度,其波长设定为279.5 nm,光谱

通带为0.2 nm,观测高度为7.5 mm,火焰种类为空气-乙炔(氧化型)。pH采用pH计测定。

1.4.2 膜通量测量

膜通量为单位时间、单位膜面积的产水量,采用量筒法测定。其中,通量计算时间取1 min,即通过测量1 min内流入量筒的水量来确定陶瓷膜的输出水量。

1.4.3 微生物指标

采用平皿计数法测定滤饼层的细菌总数(CFU/mL)。将样品稀释至适当浓度梯度后,取1 mL稀释液置于培养皿中,加入培养基并混合;将培养皿放置在37.5 °C恒温培养箱中培育48 h后进行计数。所有水样均设置了平行样本以确保结果的准确性。

参考GB/T 14643.6—2009,采用MPN法测定滤饼层中锰氧化菌数(MPN/mL)。

1.4.4 水钠锰矿样品表征分析

取运行初期和后期的水钠锰矿样品,在室温下干燥后进行表征分析。其中,水钠锰矿样品的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行分析,以揭示其微观结构特征;采用X射线衍射(XRD)分析来确定其晶体结构;采用X射线光电子能谱(XPS)分析样品中元素的种类和化学状态,进而确定锰化合物的价态组成。

2 结果与讨论

2.1 间歇曝气流化对膜通量的改善效果

定期进行间歇曝气流化的策略对通量的影响见图2。可见,每次曝气后膜通量都能够有效提升,并在一定程度上维持稳定。运行40 d后,膜通量维持在20 L/(m²·h)左右。这表明曝气能够减轻膜污染,对维持膜通量稳定具有极好的效果。

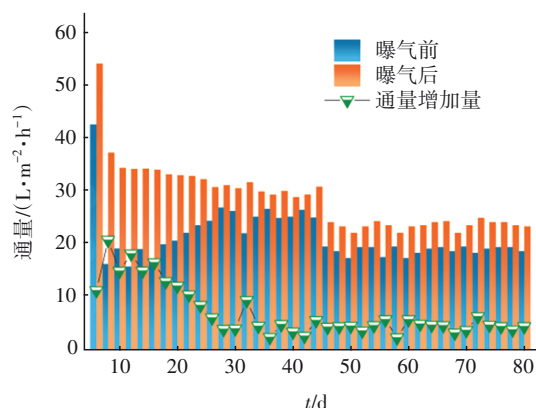


图2 曝气前后的通量变化

Fig.2 Change in flux before and after aeration

2.2 间歇曝气陶瓷膜耦合系统连续运行效能

2.2.1 除锰效能

持续通入 Mn^{2+} 浓度约为 0.5 mg/L 的原水,出水 Mn^{2+} 浓度变化见图 3。在反应器运行前 5 d 内出水 Mn^{2+} 浓度先大幅度下降,其中第 1 天为 0.16 mg/L,去除率为 68%,这主要归因于粉末活性炭-锰氧化物层(PAC- MnO_x)的吸附作用。然而水钠锰矿的吸附位点有限^[11],在第 3~5 天,出水 Mn^{2+} 浓度有所回升。随着时间的推移,陶瓷膜表面截留了大量的细菌,其中含有大量的锰氧化菌。由于在反应器中加入了陶粒,可以给细菌提供良好的生长环境,锰氧化菌的生物氧化作用可以将原水中的 Mn^{2+} 转化成更高价的锰氧化物,并被陶瓷膜截留。Bruins 等人^[12]的研究表明,在地下水除锰系统的早期阶段,锰氧化菌起到重要的作用。同时,在陶瓷膜和陶粒表面积聚的水钠锰矿逐渐演变成对 Mn^{2+} 具有化学催化氧化的锰质活性滤膜,在其催化氧化作用下 Mn^{2+} 被转化成高价锰氧化物。在二者的共同作用下,出水 Mn^{2+} 降至 0.3~0.4 mg/L 左右。

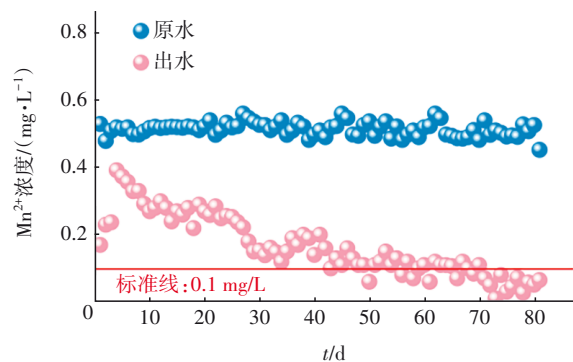


图3 装置进出水锰离子浓度随时间的变化

Fig.3 Variation of Mn ion concentration in influent and effluent device over time

为促进锰质活性滤膜的快速形成和水钠锰矿的成熟,在运行期间定期进行曝气处理,通过曝气推动陶粒上浮并擦洗陶瓷膜表面,有效促进了附着于膜表面的水钠锰矿及锰质活性滤膜扩散到整个反应器(见图4),增大水钠锰矿与 Mn^{2+} 的接触面积,加快锰质活性滤膜的形成和水钠锰矿的成熟^[13]。在第 20~30 天,观察到水钠锰矿快速成熟和除锰性能大大提高,出水 Mn^{2+} 浓度迅速降低,之后出水 Mn^{2+} 浓度逐渐降低。在第 45 天左右,水钠锰矿达到成熟阶段,此时出水 Mn^{2+} 浓度接近于 0.1 mg/L。第 60 天后,出水 Mn^{2+} 浓度降至 0.1 mg/L 以下,满足《生活饮

用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求。在第 70 天以后,反应器达到了理想的处理效果,出水 Mn^{2+} 浓度稳定维持在 0.1 mg/L 以下。

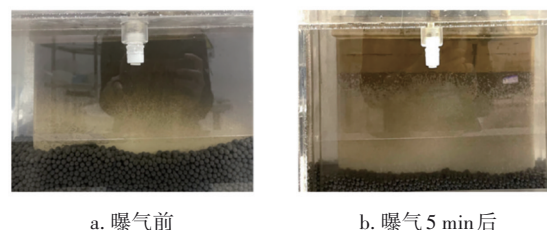


图4 曝气前后膜表面沉积物变化

Fig.4 Membrane surface sediment variation before and after aeration

运行 80 d 后,陶瓷膜上表面覆盖了一层黑棕色物质,经分析确认为氧化锰化合物(见图5)。由于陶粒的长时间覆盖和间歇式冲刷,在陶瓷膜下表面形成的锰氧化物功能层较薄。这与 Bruins 等^[12]观察到的现象相近,即随试验时间的推移在过滤介质表面形成了薄灰色黑斑,标志着氧化锰的沉积。

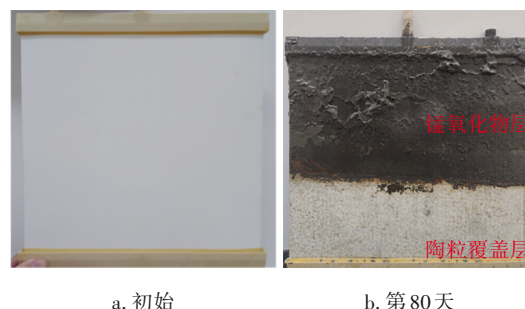


图5 陶瓷膜的变化

Fig.5 Change of ceramic membrane

在连续 80 d 的运行期间,装置对 Mn^{2+} 的去除效果显著,并且观察到了三个不同的作用阶段:①初始阶段,PAC- MnO_x 吸附对 Mn^{2+} 的去除占主要作用,由于水钠锰矿的吸附位点有限,这种效应只能持续一段时间。②间歇曝气阶段,通过间歇式曝气推动陶粒冲刷陶瓷膜,并促使沉积的水钠锰矿扩散到反应器中,促进锰质活性滤膜在陶瓷膜表面形成和水钠锰矿的成熟。在此阶段,出水 Mn^{2+} 浓度下降较快。③成熟阶段,水钠锰矿与锰质活性滤膜成熟,可以通过化学自催化氧化作用将 Mn^{2+} 氧化成高价锰氧化物,并被陶瓷膜截留去除。在此阶段,出水 Mn^{2+} 浓度较为稳定^[14]。

2.2.2 膜通量变化

在装置运行的 0~35 d,控制通量为 25 L/(m²·

h);在36~80 d,控制通量为20 L/(m²·h)。在装置连续运行期间,其平均产水通量降低较为缓慢,且较为稳定,这一现象表明,向膜池加入陶粒可以有效延缓锰氧化物在膜表面积累,进而减轻膜污染^[15]。

根据2022年的《中国水资源公报》数据,中国人均生活用水量已达到176 L/d,一个四口之家的平均生活用水量约为700 L/d。若采用膜通量为20 L/(m²·h),则1.5 m²的陶瓷膜即可满足需求。

2.2.3 生物指标分析

在膜池反应器运行期间,分析了多糖、蛋白质、细菌总数和锰氧化菌数量的变化,结果见图6。在运行的第65天,当水钠锰矿达到成熟阶段时,膜池水中的蛋白质和多糖含量都有所增加。同时,膜池内细菌总数与锰氧化菌的数量显著增加。说明膜池内的微生物数量超过了原水的水平,即投加的陶粒为锰氧化菌提供了良好的生长环境^[10]。此外,运行65 d后的微生物指标变化也充分表明,在膜池内持续增殖的锰氧化菌的新陈代谢活动不断增强,同时将水中可溶性锰离子(Mn²⁺)氧化为不溶性锰氧化物,并使其加速转化为水钠锰矿^[16]。

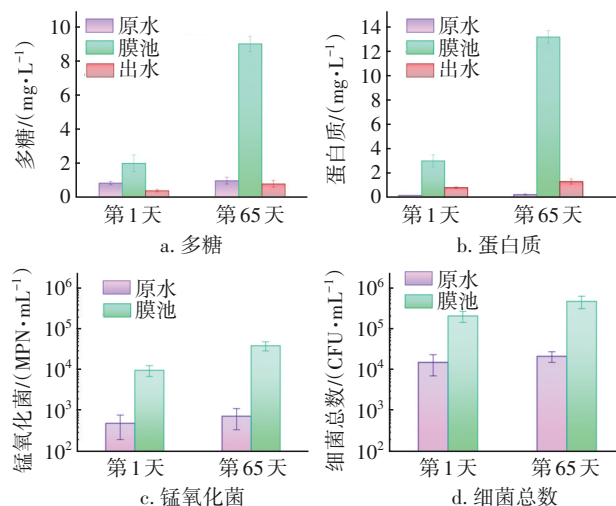


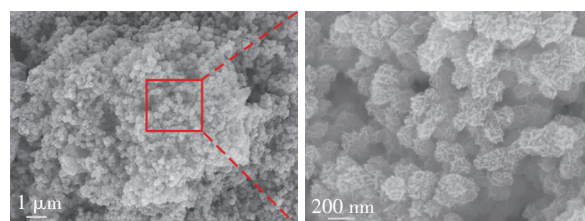
图6 多糖、蛋白质、细菌总数和锰氧化菌数量的变化

Fig.6 Variation of polysaccharides, proteins, total bacteria and manganese oxidizing bacteria

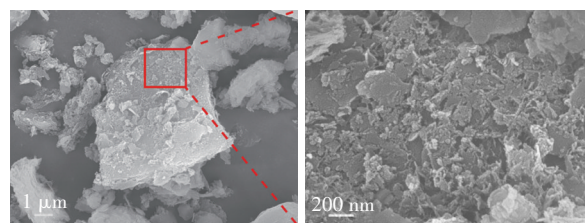
2.3 水钠锰矿形貌特征变化

在初始和结束阶段陶粒上水钠锰矿的SEM照片见图7。第0天新形成的附着在陶粒表面的水钠锰矿呈花状结构,具有异质性结构^[10],且较为分散。第80天的水钠锰矿颗粒团呈现类似于片层状结构的“分层”模式^[14],这使其与原水有更大的接触表面积,可以提供更多的吸附位点,从而达到更好的除

锰效果^[10]。随着时间的延长,锰氧化物逐渐变得细小、均匀^[10]。同时,花状结构的立方体晶体可能是Mn(Ⅲ),这在之后的XPS分析中得到了验证。



a. 第0天的水钠锰矿样品



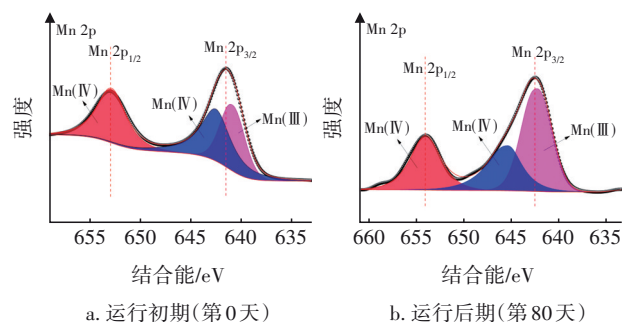
b. 第80天的水钠锰矿样品

图7 水钠锰矿样品的SEM照片

Fig.7 SEM photos of the birnessite sample

2.4 水钠锰矿物种变化机制

不同阶段水钠锰矿样品的XPS光谱见图8。



a. 运行初期(第0天)

b. 运行后期(第80天)

图8 高分辨率XPS光谱

Fig.8 High resolution XPS spectra

Mn 2p的XPS光谱被分成三个峰,揭示了样品中的氧化锰具有混合价态的特点。在653.1 eV处的Mn 2p_{1/2}峰证明了存在Mn(Ⅳ)。同时641.4和643.6 eV处的峰被分为Mn(Ⅲ)和Mn(Ⅳ)。在初始阶段,MnO_x中Mn(Ⅲ)和Mn(Ⅳ)的原子占比分别为72.66%和27.34%,锰的平均价为3.51;在第80天时Mn(Ⅳ)的原子占比增大,达到了35.18%,表明Mn(Ⅳ)具有很强的吸附能力^[17],而Mn(Ⅲ)具有很强的催化氧化能力。因为Mn(Ⅲ)是MnO_x的主要价位,从而可以获得较好的除锰效果。

对试验初期和第80天样品的XRD分析显示,两个样品都可以观测到对应于MnO₂和水钠锰矿的

衍射峰。运行初期,在 28.641° (002)、 42.401° (101)处观察到 MnO_2 的特征峰^[18];运行后期,在 25.402° (002)、 39.502° (201)、 50.077° (433)观察到水钠锰矿的特征峰^[19]。这说明在装置运行一段时间后,部分 MnO_2 转化为了水钠锰矿。

运行80 d后水钠锰矿功能层的形成也由红外光谱检测结果得到了证实,其中波数为 522 cm^{-1} 处反映的是 Mn—O 键,相对于初始,其透射强度明显增加(见图9)。表明在装置连续运行过程中 Mn—O 不断增多,这主要是因为锰氧化物的自催化氧化作用和锰氧化菌对 Mn^{2+} 的生物氧化作用导致 Mn^{2+} 被氧化,从而增加 Mn—O 键的数量。此外,在 $3\,433$ 、 $1\,440$ 和 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 波数处透射峰强度也显著增加,分别属于与微生物活性相关的 O—H 、 C(=O)O— 和 C—O—C ^[20]。这充分表明,由于填充的陶粒提供了足够的微生物载体,反应器中微生物分泌的多糖类和蛋白质类物质较为旺盛,这与2.2.3节多糖、蛋白质的检测结果一致。

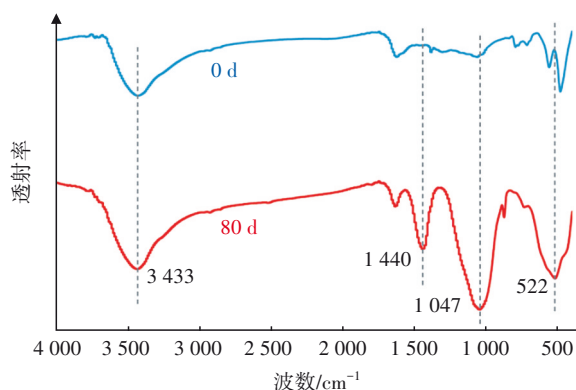


图9 红外光谱分析

Fig.9 Infrared spectral analysis

3 结论

① 成功构建了间歇式高压气体流化陶粒耦合陶瓷膜反应器净水系统。该系统采用间歇式高压气体流化运行策略,相较于连续高压气体流化方式显著降低了运行能耗。同时在反应器中填充陶粒,为微生物生长提供了载体,且流化态的陶粒与陶瓷膜表面的摩擦作用可以剥离沉积物,提高除锰效率;也可使附着在膜表面的水钠锰矿重新扩散到反应器中,增加了水钠锰矿与原水的接触面积。

② 附着在陶粒上的水钠锰矿通过接触催化氧化作用将 Mn^{2+} 氧化成高价锰,促进了水钠锰矿的逐渐成熟,从而实现化学催化氧化除锰。在陶瓷膜

表面沉积的 PAC—MnO_x 促进了锰氧化菌的生长,能够实现生物自催化氧化。通过这两个作用,能够实现装置的高效除锰。

③ 装置出水 Mn^{2+} 浓度 $<0.1\text{ mg/L}$,达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求。陶粒的冲刷作用缓解了膜污染,有利于其长期稳定运行。

参考文献:

- [1] LI Y C, 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] YANG H Y, YAN Z S, 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.
- [3] 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 of treatment technology [J]. *Contemporary Chemical Research*, 2021 (23): 89-91(in Chinese).
- [4] 马雪雨, 伍昌年, 薛莉娉, 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 李金成. 负载锰氧化物滤料对高锰地下水处理技术研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2011.
- LI Jincheng. Study on the Treatment Technology of High Manganese Groundwater by Loaded Manganese Oxide Filter Material [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011(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] 余健. 生物过滤去除饮用水中有机物、铁和锰的特性与机理研究 [D]. 长沙:湖南大学, 2004.
- YU Jian. Study on the Characteristics and Mechanism of Biological Filtration for Removal of Organic Matter, Iron and Manganese from Drinking Water [D]. Changsha: Hunan University, 2004(in Chinese).
- [10] 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 Hydrosodium-manganese Ore [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022(in Chinese).
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 吴燕芳, 谭颖诗, 郑欣栩, 等. 曝气流化水钠锰矿耦合浸没式陶瓷超滤膜除锰 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40(5): 1-8.
- WU Yanfang, TAN Yingshi, ZHENG Xinxu, *et al.* Aeration of fluidized birnessite coupling immersion ceramic ultrafiltration membrane for manganese removal from groundwater [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(5): 1-8(in Chinese).
- [15] 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.* Effect of dynamic aeration on membrane fouling characteristics of membrane bioreactor for petrochemical wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(2): 92-95, 99(in Chinese).
- [16] 李奇聪, 耿晓玲. 生物接触氧化法处理复合型微污染地下水沿程变化规律 [J]. *天津化工*, 2023, 37(6): 25-28.
- LI Qicong, GENG Xiaoling. Treatment of complex micro-polluted groundwater by biological contact oxidation [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2023, 37(6): 25-28(in Chinese).
- [17] POST J E, HEANEY P J, LING F T, *et al.* XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 475-485.
- [18] LE Q J, 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.
- [19] HAN M M, YAO J J, HUANG J W, *et al.* Synergistic chemical and electrochemical strategy for high-performance Zn// MnO_2 batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107493.
- [20] CHU H Y, LAI Q Y, WANG L, *et al.* Preparation of MnO_2 /WMNT composite and MnO_2 /AB composite by redox deposition method and its comparative study as supercapacitive materials [J]. *Ionics*, 2010, 16(3): 233-238.

作者简介:罗铿俊(2002-),男,广东清远人,在读本科,主要研究方向为地下水除锰。

E-mail:2591147683@qq.com

收稿日期:2024-05-07

修回日期:2024-06-17

(编辑:李德强)