

文章编号:1005-0523(2016)01-0136-07

地下水除铁除锰技术与应用的研究进展

唐朝春,叶鑫,陈惠民,段先月

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:地下水长期接触各类不同的地质条件,溶有大量的金属元素,其中以铁、锰、砷等金属为典型代表。去除地下水中铁锰元素的主要方法有空气氧化法、接触催化氧化法、生物氧化法以及颗粒活性炭吸附法。列举了2座已投入生产实践的生物除铁除锰水厂的运行情况与处理效果,阐明了生物除铁除锰技术在我国的研究与应用水平。对现有的生物除铁除锰研究作出了客观性评价以及对未来研究方向的展望。

关键词:除铁除锰;生物法;地下水;饮用水

中图分类号:X523 文献标志码:A

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.01.020

我国许多地区水资源匮乏,在某种程度上已经制约了工农业生产经济的发展;因此,为了满足生活生产需要,开采使用水质好且不易被污染的地下水已成为目前解决水资源紧缺的主要方式之一^[1]。然而地下水长期接触不同的地质条件,会含有土壤中的矿物元素,其中以铁、锰、砷等为典型代表。在我国北方不少地区的地下水中由于含有大量的铁锰元素不能直接饮用或作为生产用水,我国含铁、锰地下水约占地下水总量的20%,主要集中在松花江流域和长江中下游地区。全国有18个省市的地下水中含有过量的铁和锰,其中黑龙江省更以高铁高锰的地下水著称。我国在上世纪50年代初就开始研究了地下饮用水中铁锰的去除工艺,先后经历自然氧化法、接触氧化法和生物法这3个发展阶段。近几年膜处理等方法也渐渐用于实践,除铁除锰技术可以认为已较为成熟^[2-3]。

1 含铁锰地下水的危害及现状

Richard等^[4]探究了Ghana地区地下水的浊度、导电性以及色度与地下水中铁锰浓度之间的关系。该地区的地下水存在Ca-Mg-HCO₃形式的离子,使得其拥有较低的钠吸附比0.18~3.61(1.00±0.61),这在农业灌溉中是极佳的水资源^[5]。

我国的地下水水质标准(GB14848—93)明确规定,3类水体中铁的含量必须小于0.3 mg·L⁻¹,锰的含量要小于0.1 mg·L⁻¹^[6]。但实际上,我国大部分地区的地下水都存在含铁锰元素浓度过高的现象。铁锰及其化合物都是微毒性或低毒性物质,它们不仅影响着水的色度,使地下水带黄色,而且尝起来有苦涩味^[7-8]。

地下水水源地主要超标指标为铁、锰和氨氮。2014年,全国202个地级及以上城市开展了地下水水质监测工作,监测点总数为4896个,其中国家级监测点1000个。水质为优良级的监测点比例为10.8%,良好级的监测点比例为25.9%,较好级的监测点比例为1.8%,较差级的监测点比例为45.4%,极差级的监测点比例为16.1%。主要超标指标为总硬度、溶解性总固体、铁、锰、“三氮”(亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和氨氮)、氟化物、硫酸盐等^[9]。

收稿日期:2015-06-19

基金项目:江西省科技厅支撑计划项目(2009AE01601);江西省自然科学基金资助项目(20132BAB203033);江西省研究生创新专项资金项目(YC2014-S251)

作者简介:唐朝春(1964—),男,教授,研究方向为水处理理论与技术。

表 1 所示^[10]为各市浅层地下水部分铁、锰含量评价。各市地下水铁、锰含量平均值大部分高于国家地下水水质标准(GB14848—93),个别地区甚至达到 V 类水质标准。北方城市地下水明显比南方城市污染严重,这是由于北方地表水缺乏,从而导致地下水开采过度。加上北方天气干燥,丰水季节短,对地下水的入渗补给不足,使得北方地下水水质更加恶劣。

表 1 国内城市地下水铁、锰含量指标
Tab.1 Iron and manganese content index for underground water in domestic cities (mg·L⁻¹)

城市	铁含量		锰含量	
	最大值	平均值	最大值	平均值
汉川市	10.2	3.3	6.8	0.5
天津市	17.8	3.7	2.0	0.8
成都市	5.8	1.7	1.6	0.3
深圳市	6.3	2.1	1.1	0.5
郑州市	0.6	0.3	0.3	0.2
哈尔滨市	34.0	5.4	7.1	0.9
南昌市	0.5	0.3	1.1	0.6

2 地下水除铁除锰研究进展

由于铁锰属于相邻的元素,具有相似的理化性质,通常将它们共同进行处理。现在常用的去除铁锰的方法有氧化法、离子交换法、颗粒活性炭吸附法。

2.1 氧化法

氧化法可分为空气氧化法、接触催化氧化法和生物氧化法。空气氧化法^[11]即以空气作为氧化剂,经反应后再由混凝沉淀作用和过滤等工艺来除去含铁锰地下水;接触催化氧化法^[12]的原理是通过氧化物如 MnO₂、锰砂、河砂和改性页岩等填入滤柱中,通过滤料表面铁质和锰质的活性滤膜对水中铁、锰吸附截留,然后再进行氧化作用,使铁锰离子析出沉淀;生物氧化法^[13]是利用在 pH 值中性的地下水中,溶解态 Mn²⁺不能通过化学氧化去除,只有在生物除铁除锰滤层中在除锰菌体外酶的催化作用下,然后氧化成 Mn⁴⁺并被截留于滤层中或粘附到滤料表面而去除。

2.1.1 空气氧化法

赵海华等^[14]探究空气自然氧化法除铁除锰时发现,氧化除铁除锰时只有在处理水的 pH 值不低于 7 的条件下才能顺利进行。故加大曝气量使水中 CO₂ 充分扩散而提高水中 pH 值,进而提高二价铁锰的氧化速度。

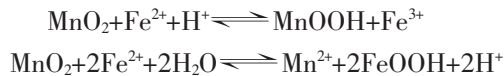
付生录^[15]研究地下水除铁除锰创新工艺时发现,通过将食品级纯碱加入原水中可使原水的 pH 值升高。反应后锰砂颗粒大小 0.8~1.5 mm,锰含量 ≥ 26% 对除锰效果明显;对过滤器每 2 天至少 1 次反冲洗。则能保证出水口水质达到国家标准(GB14848—93)。

但由于空气接触氧化法需要在碱性环境下反应,其将工艺流程复杂化,反应条件苛刻,并且处理过后水中 pH 值容易偏高,需要进行酸化处理,加大了维修运行的费用,因此在资金有限的条件下不优先考虑该方法。相反,运用接触催化氧化法除铁除锰可以弥补自然氧化法的许多不足^[16]。

2.1.2 接触催化氧化法

Batkeu-K 等^[17]在探究基于铁砂的过滤混合 MnO₂ 对过滤系统的影响时发现,固体 MnO₂ 和溶解性 Fe²⁺ 可表示如下:





Wahyu 等^[18]利用一种渗透反应机制(PRB)来去除地下水中的重金属元素,并将零价铁、堆肥和木屑等作为活性滤柱填料,是一种将废物再利用的新型方式,去除效果明显。化学氧化除铁^[19]的铁质滤膜在除铁除锰滤池一般经过 3~7 d 后其滤料表面会自然生成棕褐色的活性滤膜 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在水中溶解氧充足的情况下, Fe^{2+} 在活性滤膜的催化作业下迅速氧化水解,从而达到除铁目的。

同理,化学氧化除锰的活性滤膜为 MnO_2 的水合化合物 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,接触氧化除锰活性滤膜上存在锰化合物 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的化学催化作用以及某些铁细菌分泌的活性物质酶的生物催化作用。地下水除锰过程是两种除锰作用共同完成的。当水中 pH 值在 7.5 偏碱性的环境时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体滤料对 Mn^{2+} 也有很强的吸附性^[20]。当水中 Mn^{2+} 浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 水中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 Mn^{2+} 的去除容量为 $41.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

熊斌等^[21]接触氧化/超滤组合工艺除铁除锰在运行 4 个月的时间里滤罐出水总铁和总锰的含量分别达到 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。超滤出水总铁和总锰平均值分别为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,浊度平均值达 0.10 NTU,显著提高了出水水质。

2.1.3 生物氧化法

国内外生物法除铁除锰技术从发展到成熟并投入实际生产应用经历了好几年的过渡^[22-26]。生物法具有运行费用低、去污效果好、生态可持续且不造成二次污染等优点^[27]。

我国早在 20 世纪 90 年代就开展了地下水生物法除锰新技术的理论及应用研究,张杰等^[28]在鞍山大赵台、沈阳李官卜、抚顺开发区水厂等地进行现场研究,并通过大量的微生物学试验及数据分析处理,得出了滤池中锰氧化菌具有高效生物除锰作用的结论。填补了空气氧化法和接触氧化法除锰效果不佳的状况。除此之外^[29],生物除铁除锰工艺不仅处理效果好,投资节约,还有反冲洗水量少、操作简单灵活、污泥易处理等诸多优点。

Yang 等^[30]运用了微生物学和遗传方法分两步改善氧化细菌的筛选与培养:第一步先筛选出一类具有高生化性能的优势菌种,第二步将所选优势菌种驯化培养使其数量增加。在滤料中,菌种的空间分布、生长环境的变化(溶解氧和 pH 值)及水利停留时间都是过滤器结构设计的主要考虑因素。当水温为 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 6 时, Mn^{2+} 的去除率可以达到 91%,随着 pH 值的升高,去除率逐渐下降至 70%^[31]。

Burger 等^[32]在研究生物除锰过程时,发现了一种 SP-6 纤毛菌属的接种生物膜,它具有和锰氧化细菌相似的吸附 Mn^{2+} 的性质。Athanasia 等^[33]在探讨饮用水生物过滤装置除铁、锰、铝时得出以下几个结论:生物除锰比除铁需要更加严格的环境条件控制;多介质过滤系统要比单介质过滤系统的去除率高;季节性和日常的温度变化并不影响地下水铁锰的去除效果。

Liu 等^[34]在滤柱内同步去除模拟地下水中 As, Fe, Mn 等离子时,发现微生物分布和遗传多样性特点。铁氧化细菌(如 Gallionella)、锰氧化细菌(如 Pseudomonas, Arthrobacter)、砷氧化细菌(如 Alcaligenes)在滤柱中呈优势菌种存在,且它们分布于滤柱内不同深度进行同步除铁除锰除砷。 Fe^{2+} , Mn^{2+} 的去除分别分布于滤柱深 20 cm, 60 cm 的地方,去除率达到 96.2%, 97.7%。

2.2 离子交换法

离子交换法的原理是^[35],为了维持水中的电中性,当液相中的铁锰离子被离子交换剂吸附于其表面时,离子交换剂随后释放出等价离子到溶液中,从而达到去除铁锰离子的目的。离子交换法^[36]是以圆球形树脂(离子交换树脂)过滤原水,水中的离子会与固定在树脂上的离子交换。常见的两种离子交换方法分别是硬水软化和去离子法。硬水软化主要是用在反渗透(RO)处理之前,先将水质硬度降低的一种前处理程序。软化机里面的球状树脂,以两个钠离子交换一个钙离子或镁离子的方式来软化水质。但是,由于离子交换法存在成本高、易产生二次污染等现象,极少利用于生产生活实践^[37]。

2.3 颗粒活性炭吸附法

活性炭是含碳物质在经过特殊加工处理后形成的多孔状碳化合物。活性炭的吸附性能在于它具有非常

细小的炭粒,这样就拥有了非常大的吸附表面积^[38]。活性炭具有无毒、低成本和快速可再生性^[39]。主要用于吸附一些金属离子、难降解的有机物和色度等^[40]。其在结构上有以下特点:第一是内部与表面孔隙发达。由孔隙直径大小分为 3 类:大孔($\varphi \geq 50 \text{ nm}$),约占总孔容积的 10%~30%;微孔($\varphi \leq 2 \text{ nm}$)约占总孔容积的 60%~90%;中孔又称过渡孔($2 \text{ nm} \leq \varphi \leq 50 \text{ nm}$),约占总孔容积的 5%~7%。孔隙平均直径约为 1.5 nm。第二是比表面积大。即 1 g 活性炭粒子的表面积与所有孔隙面积的总和,一般活性炭为 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $1\,500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,国外的超级活性炭可达 $3\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (约为足球场面积)^[41]。孔隙结构越发达比表面积越大,其吸附功能越强。所以大的比表面积能充分接触到水中的铁锰杂质,当铁锰杂质碰到毛细管时即被吸附,进而起到净化作用^[42]。

颗粒活性炭(granular activated carbon)过滤饮用水是一种常见的处理方式,它作为一种简单无毒的吸附剂,具有原料充足且安全性高、耐酸碱、耐热、不溶于水和有机溶剂、易再生等优点,对水中溶解的重金属如铁锰化合物都有较好的去除效果。活性炭的吸附性能与孔径和吸附质分子直径的比值有很大的关系^[43],当孔径和吸附质分子直径的比值为 2~10 时,活性炭的吸附性能最佳。

Jusoh 等^[44]将 200 ml 地下水样品溶液与 0.1 g 颗粒活性炭于常温下混合震荡 6 h 后达到平衡,并通过 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式研究活性炭的吸附性能。研究发现,颗粒活性炭对 Fe^{2+} 的吸附量比 Mn^{2+} 的要大,可能是由金属离子的电负性及其离子半径决定的。

Okoniewska 等^[45-46]研究发现,颗粒活性炭吸附铁锰的效率取决于铁锰化合物的初始浓度、pH 值及过滤速度。当活性炭同步去除铁锰化合物时,这些化合物在去除时会产生竞争吸附关系。而用 KMnO_4 改性后的活性炭对铁锰化合物有更高效率的去除能力。颗粒活性炭的另一个优点是吸附再生的能力,这可以降低净化成本,并有可能将已吸附物质提炼后回收再利用。

2.4 除铁除锰其他技术

王姣姣等^[47]研究了新型吸附剂对水中铁锰的去除效果。经碱改性的粉煤灰在 25 °C 恒温震荡吸附 8 h,投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对铁、锰的去除率分别达到 99.12%,99.07%。其中 Mn() 的吸附符合准二级吸附动力学方程。

狄军贞等^[48]探索了一种对水中铁、锰及氨氮的廉价高效处理方法。基于零价铁具有氧化性,联用废铁屑+粉煤灰处理含铁锰、氨氮废水。实验表明,在 pH 为 6 的条件下,铁屑与粉煤灰配比 1:1,铁屑、粉煤灰总投加量 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间 60 min。此条件下铁、锰、氨氮去除率分别为 99.8%,86% 和 11.2%。

Moreno-Pirajan 等^[49]利用椰壳与浓磷酸在 700 °C 条件下混合反应 12 h 制成了椰壳活性炭,并对铁和锰的吸附效果进行了讨论,得到其对 Mn(II)和 Fe(II)的最大吸附量分别为 $75.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $81.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。是一种利用生物质改性活性炭的新型吸附材料,对今后研究专性高效的除铁除锰生物吸附剂具有指导和借鉴作用。

刘金香^[50]利用沸石曝气生物滤池(ZBAF)处理微污染源水的效果及其影响因素,结果表明,对 COD_{Mn} , NH_4^+-N , UV_{254} 、浊度、 Mn^{2+} 都具有一定的去除效果,且抗冲击负荷能力较强。

杨惠银等^[51]通过将天然沸石经高温灼烧改性、氨盐改性和碱浸改性后用于吸附去除水中的铁锰,结果表明沸石加热灼烧改性吸附去除铁、锰的最佳温度是 200 °C; NH_4NO_3 氨盐改性的沸石对吸附去除水中的 Mn^{2+} 不利;而在经过 NaOH 溶液碱浸改性后可以大大提高沸石对水中铁、锰的吸附去除率。

3 除铁除锰水厂实例

3.1 沈阳经济开发区除铁除锰水厂

沈阳市开发区水厂^[52]是我国首座在生物固锰除锰理论指导下建立的大型除铁除锰水厂,设计为弱曝气一级过滤生物除铁除锰筒缩流程。该水厂设计总规模为 $12 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,水源是沈阳西南部地区的地下水,进入供水厂的混合水中 Fe^{2+} 含量在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, Mn^{2+} 的含量为 $1 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显高于国家标准。本工程以生物固锰除锰机制为基础,采用弱曝气、一次过滤工艺。其净化工艺流程简单有效,压缩基建投资与维护费用。

虽然该工艺流程具有诸多的优点,但也存在一些问题。首先,对于菌种来源的选取必须从当地地下水供水系统中采集土著菌,进行纯化和培养后接种于滤层,然后进行动态培养,使滤层成熟后投入生产。这样

才能保证除锰菌和微生物群系和他们生活的微观环境相适应。其次,从滤层结构上看,粗粒均质滤层更适应生物除铁除锰滤池,提高反冲洗的效率。最后,在培养期采用弱反冲洗强度,在滤层成熟后,根据运行效果适当提高反冲洗强度。可避免在这一生态系统中该种类的种群优势的丧失。该工程原水水质的 Fe^{2+} 很低,只有 $0.1\sim 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而锰 Mn^{2+} 则达到 $1\sim 3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但经较长时期的培养之后,生物滤池仍能良好运行。

该工程对于生物氧化技术的应用,不仅缩短了净化流程,而且与传统的两级曝气两级过滤流程相比,其基建费用节省了 30%,年运行费用节省了 20%,体现了优良的经济效益。

3.2 黑龙江省兰西镇地下水处理厂

兰西镇地下水处理水厂^[53]的设计规模为 $15\ 000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,水源为呼兰河漫滩的地下水。该地下水含铁含锰量分别为 $10\sim 14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 $0.65\sim 1.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是典型的高铁高锰地下水。由于该地区地下水中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 浓度极高,而 Fe^{2+} 完全氧化时间又短,根据原水水质的特点和生物固锰除锰机理与生物除铁除锰工程技术多年的研究与工程经验,拟采用在一个滤池内同时去除铁、锰的方案。

生物除铁除锰滤池的总设计流量为 $460\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,分 4 格,单排布置,采用石英砂滤料,粒径为 $0.6\sim 1.2\text{ mm}$,厚为 1.3 m ,垫层厚为 400 mm ,反冲洗强度为 $14\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$,反冲洗时间为 $6\sim 8\text{ min}$ 。

滤池内接种除铁除锰的混合菌泥在培养了半年多之后才达到成熟,首先,这是因为不同地区地下水在铁、锰含量与所占比例有着极大差异,水中铁含量为 $5\sim 7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,锰含量为 $0.4\sim 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的地区其铁、锰较容易在同一滤层中去除,其成熟期在半个月至 3 个月之间,而兰西镇地下水铁、锰含量均较高,滤层中的铁泥极多,包埋了滤砂外围和滤层孔隙中的除锰生物群系,减少了与 Mn^{2+} 的接触机会,使其成熟期达到 8 个月。其次,不同地区地下水中 Fe^{2+} 的完全氧化时间相差较大,地下水的这种特有性质受其所含溶解氧、氨盐、可溶性硅酸、pH 等条件影响。兰西地区地下水中 Fe^{2+} 的完全氧化时间很短,在跌水曝气池至滤池的过程中已有部分 Fe^{2+} 被氧化并在滤层的表层覆盖一层铁泥,影响了生物膜和絮凝体活性的快速增长。

该工艺与传统二级曝气、二级过滤的除铁除锰工艺流程相比,可节省的建设费用占建设总投资的 33%;减少了曝气电费的 62%。良好的处理效果及可观的经济效益证明了该技术的优越性。

4 结论与展望

除铁除锰研究结论:1) 氧化法中氧化菌的正常生长要看其生理生化性质能否适应滤层环境中溶解氧的变化,同时,pH 值、碱度、水中腐植酸也是影响氧化菌活性的主要因素。2) 生物除铁除锰法经过实践检验,具有良好的处理效果和可观的经济效益,将成为除铁除锰的主流方法之一,解决了常规技术除铁除锰存在的工程造价过高和工艺流程复杂等问题。

地下水除铁除锰还有以下几点尚待探究:1) 在生物除铁除锰的动力学方面,还缺乏系统深入的研究。一旦微生物对环境的变化不适应即会使其失去原有的去除效果。2) 目前除铁除锰细菌大都只观察到细菌形态和鉴定。对纯菌种的研究很少,探索既简单易行又经济可靠的接种方法到生物滤池并形成优势菌是今后的重要研究方向。3) 利用吸附法除铁除锰是今后研究的重点,尤其是将生活生产产生的废弃物进行改性后用于铁锰的吸附去除研究。4) 已有不少研究生物吸附剂去除重金属离子,如何将生物吸附剂高效专一去除铁锰离子还需要进行进一步的探究。

参考文献:

- [1] 陈丽芳,李敏.我国地下水除铁除锰技术研究概况[J].福建师范大学学报:自然科学版,2009,25(5):112-117.
- [2] 梁和国.我国地下水除铁除锰技术研究进展[J].长江大学学报:自然科学版,2014,11(5):71-74.
- [3] 翟中葳,李军幸,张克强.我国地下饮用水除铁除锰技术研究及应用进展[J].水处理技术,2011,37(4):1-3.
- [4] RICHARD A,JOSEPH B,GEORGE B.Correlation analysis of groundwater colouration from mountainous areas, ghana[J].Environmental Research, Engineering and Management,2014,67(1):16-24.

- [5] COBBINA S, NYAME F, OBIRI S. Groundwater quality in the sahelian region of northern ghana, West Africa[J]. Research Journal of Environmental and Earth Sciences, 2012, 4(4):482-491.
- [6] 徐发凯. 影响地下水除铁除锰主要因素的探讨[J]. 环境研究与监测, 2014(3):67-69.
- [7] 王振兴, 王鹤立, 李向全, 等. 地下水除铁除锰技术研究进展[J]. 环境工程, 2012(30):48-51.
- [8] 周鹏. 地下水中铁和锰的危害及去除方法[J]. 山西建筑, 2008, 34(23):189-190.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. 2014 年中国环境状况公报——淡水环境[EB/OL]. [2015-07-08]. <http://www.mep.gov.cn/>北京, 2015.
- [10] 陈文芳. 中国典型地区地下水位控制管理研究[D]. 北京:中国地质大学, 2010.
- [11] GUO C, CHEN Y, CHEN J, et al. Combined hydrolysis acidification and bio-contact oxidation system with air-lift tubes and activated carbon bioreactor for oilfield wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 630-636.
- [12] NOUBACTEP C, CAR S, BTATKEU K, et al. Enhancing the sustainability of household FeO/sand filters by using bimetallics and MnO₂[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2012, 40(1):100-109.
- [13] PACINI V A, MAR A INGALLINELLA A, SANGUINETTI G. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology[J]. Water Research, 2005, 39(18):4463-4475.
- [14] 赵海华, 袁建伟. 含铁锰地下水处理技术展望[J]. 中国农村水利水电, 2014(6):42-46.
- [15] 付生录. 地下水除铁除锰工艺创新探讨[J]. 化学工程与装备, 2013(1):113-115.
- [16] HE X, YANG H, HE Y. Treatment of mine water high in Fe and Mn by modified manganese sand[J]. Mining Science and Technology (China), 2010, 20(4):571-575.
- [17] BTATKEU-K, OLVERA-V, TCHATCHUENG J, et al. Characterizing the impact of MnO₂ on the efficiency of FeO-based filtration systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250:416-422.
- [18] WILOPO W, SASAKI K, HIRAJIMA T, et al. Immobilization of arsenic and manganese in contaminated groundwater by permeable reactive barriers using zero valent iron and sheep manure[J]. Mater Trans, 2008, 49:2265-2274.
- [19] 李继震. 接触氧化除铁除锰机理的探讨[J]. 中国给水排水, 2010, 26(18):6-8.
- [20] WANG W, ZHANG X, WANG H, et al. Laboratory study on the adsorption of Mn²⁺ on suspended and deposited amorphous Al(OH)₃ in drinking water distribution systems[J]. Water Research, 2012, 46(13):4063-4070.
- [21] 熊斌, 李星, 杨艳玲, 等. 接触氧化/超滤除铁除锰组合工艺的净化效能[J]. 中国给水排水, 2014, 30(1):30-33.
- [22] MOED D H, VAN HALEM D, VERBERK J, et al. Influence of groundwater composition on subsurface iron and arsenic removal [J]. Water Science & Technology, 2012, 66(1):173-178.
- [23] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 生物除铁、除锰滤层中铁、锰的氧化还原关系[J]. 中国给水排水, 2010, 26(9):86-89.
- [24] TANG W, XIA J, ZENG X, et al. Biological characteristics and oxidation mechanism of a new manganese-oxidizing bacteria FM-3[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 2014, 24(1):703-709.
- [25] WAGLOEHNER S, BAER J N, KURETI S. Structure-activity relation of iron oxide catalysts in soot oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014(147):1000-1008.
- [26] 徐竟成, 范海青, 黄翔峰, 等. 生物除铁除锰在钢铁废水回用处理中的应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(11):31-34.
- [27] 聂发辉, 刘荣荣, 刘占孟, 等. 富营养化景观水体的处理技术及相关研究进展[J]. 华东交通大学学报, 2014, 31(2):72-78.
- [28] 张杰, 杨宏, 徐爱军, 等. 生转固锰除锰技术的确立[J]. 城镇给排水, 1996, 22(11):5-10.
- [29] 高洁, 张杰. 地下水除铁除锰技术研究[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2003, 19(5):546-549.
- [30] YANG H, LI D, ZHANG J, et al. Design of biological filter for iron and manganese removal from water[J]. Journal of Environmental Science and Health: Part A, 2004, 39(6):1447-1454.
- [31] GRANGER H C, STODDART A K, GAGNON G A. Direct biofiltration for manganese removal from surface water[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 140(4):04014006.
- [32] BURGER M S, MERCER S S, SHUPE G D, et al. Manganese removal during bench-scale biofiltration[J]. Water research, 2008, 42(19):4733-4742.
- [33] 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.
- [34] YANG L, LI X, CHU Z, et al. Distribution and genetic diversity of the microorganisms in the biofilter for the simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from simulated groundwater[J]. Bioresource Technology, 2014, 156:384-388.
- [35] JIM D. Removing iron and manganese from natural waters[J]. Plant Engineering, 1997, 51(11):81-84.

- [36] NOVIKOV G V, SVAL'NOV V N, BOGDANOVA O Y, et al. Ion exchange properties of manganese and iron minerals in oceanic micronodules[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2010, 45(5):410-424.
- [37] 钟璐, 鲁秀国, 孟锋. 核桃壳对废水中Cr()的静态吸附特性研究[J]. *华东交通大学学报*, 2011, 28(1):52-56.
- [38] 徐啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J]. *能源环境保护*, 2010, 24(2):48-50.
- [39] WEI H, DENG S, HU B, et al. Granular bamboo derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores[J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(12):2354-2360.
- [40] 聂发辉, 李文婷, 刘占孟. 垃圾渗滤液处理技术的研究进展[J]. *华东交通大学学报*, 2013, 30(2):21-27.
- [41] CHAE S H, KIM S S, JEONG W, et al. Evaluation of physical properties and adsorption capacity of regenerated granular activated carbons (GACs)[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(4):891-897.
- [42] HUANG L, YANG Z, LI B, et al. Granular activated carbon adsorption process for removing trichloroethylene from groundwater [J]. *Aiche Journal*, 2011, 57(2):542-550.
- [43] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2011, 37(8):1-5.
- [44] BIN JUSOH A, CHENG W H, LOW W M, et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon[J]. *Desalination*, 2005, 182(1):347-353.
- [45] OKONIEWSKA E, LACH J, KACPRZAK M, et al. The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon[J]. *Desalination*, 2007, 206(1):251-258.
- [46] OKONIEWSKA E, LACH J, KACPRZAK M, et al. The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption[J]. *Desalination*, 2008, 223(1):256-263.
- [47] 王姣姣, 崔岩山, 白帆, 等. 改性粉煤灰对水体中铁锰的去除效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3):635-640.
- [48] 狄军贞, 马龙, 李爱华. 铁屑+粉煤灰处理含高浓度铁锰氨氮废水试验研究[J]. *非金属矿*, 2012, 35(4):61-63.
- [49] MORENO-PIRAJ N J C, GARCIA-CUELLO V S, GIRALDO L. The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells[J]. *Adsorption*, 2011, 17(3):505-514.
- [50] 刘金香, 娄金生, 陈春宁. 沸石曝气生物滤池预处理微污染源水[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(6):38-40.
- [51] 杨惠银, 唐朝春. 沸石改性及其吸附去除水中铁锰的实验研究[J]. *江西化工*, 2007(4):85-87.
- [52] 李冬, 杨宏, 张杰. 首座大型生物除铁除锰水厂的实践[J]. *中国工程科学*, 2003, 5(7):53-57.
- [53] 李冬, 张杰, 陈立学, 等. 生物除铁除锰在地下水处理厂的应用[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(12):85-88.

Advances in Iron and Manganese Removal Technology and Application for Underground Drinking Water

Tang Chaochun, Ye Xin, Chen Huimin, Duan Xianyue

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Due to long-term exposure to different geological conditions, the underground water may contain such mineral elements as iron, manganese and arsenic. This paper firstly reveals some methods for removing iron and manganese including air oxidation, contact catalytic oxidation, biological oxidation and granular activated carbon adsorption. Then, it analyzes two water treatment plants which have put biological removal of iron and manganese into production. Finally it evaluates the existing biological removal of iron and manganese and explores prospects for future research directions.

Key words: removal of iron and manganese; biological process; underground water; potable water

(责任编辑 刘棉玲)