

崔红军, 黄呈帅, 高涛, 等. 诱导共结晶协同去除地下水中硬度、铁和锰中试试验[J]. 净水技术, 2026, 45(3): 75-82, 94.

Cui H J, Huang C S, Gao T, et al. Pilot-scale experiment of induced co-crystallization for synergistic removal of hardness, iron, and manganese in groundwater [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(3): 75-82, 94.

诱导共结晶协同去除地下水中硬度、铁和锰中试试验

崔红军¹, 黄呈帅², 高涛², 梁健², 张博¹, 黄廷林^{3,*}

(1. 西安水务<集团>规划设计研究院有限公司, 陕西西安 710061; 2. 陕西省天然气股份有限公司, 陕西西安 710016; 3. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

摘要 【目的】为解决地下水中钙离子(Ca^{2+})、铁离子(Fe^{2+})、锰离子(Mn^{2+})复合污染问题, 探究诱导结晶工艺对此类离子的协同去除效能与机制。【方法】本文采用流化床结晶工艺开展中试试验, 系统考察了氢氧化钠(NaOH)投加量、晶种投加量、上升负荷及连续运行对处理效果的影响, 并利用扫描电镜(SEM)与X射线衍射(XRD)对结晶产物进行表征。【结果】NaOH投加量为160 mg/L, 诱导晶种投加量为176 g/L, 出水总硬度降低至120.82 mg/L, Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度分别为15.21、2.31、0.25 mg/L。此时出水中 Ca^{2+} 浓度已得到有效控制, 但残余 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度仍超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的限值。NaOH投加量、诱导晶种投加量以及流化床上升负荷是影响处理效果最为显著的3个因素, 在实际应用中须通过试验确定最佳控制参数; 在最佳控制工况下连续运行25 d的试验表明, 系统出水水质保持稳定, 离子去除效果可维持在较高水平, 结晶颗粒物SEM与XRD分析表明, 水中 Ca^{2+} 通过形成碳酸钙(CaCO_3)去除, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与其他无机离子反应并生成 $(\text{Fe}_{1.88}\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 四方晶系结晶物实现共结晶去除。【结论】诱导结晶工艺对 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 具有显著的协同去除作用, 系统运行稳定, 可作为一项高效的预处理技术, 为受此类复合污染的水质净化提供技术支撑。

关键词 地下水软化 铁离子(Fe^{2+})去除 锰离子(Mn^{2+})去除 共结晶 协同去除

中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 1009-0177(2026)03-0075-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.03.007

Pilot-Scale Experiment of Induced Co-Crystallization for Synergistic Removal of Hardness, Iron, and Manganese in Groundwater

Cui Hongjun¹, Huang Chengshuai², Gao Tao², Liang Jian², Zhang Bo¹, Huang Tinglin^{3,*}

(1. Xi'an Water Affairs <Group> Planning and Design Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710061, China;

2. Shaanxi Natural Gas Co., Ltd., Xi'an 710016, China;

3. School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract [Objective] To address the composite contamination of calcium ions (Ca^{2+}), iron ions (Fe^{2+}), and manganese ions (Mn^{2+}) in groundwater, and to investigate the synergistic removal efficiency and mechanisms of the induced crystallization process for these ions. [Methods] A pilot-scale experiment was conducted using a fluidized bed crystallization process in this paper. The effects of NaOH dosages, seed crystal dosages, upflow rate, and continuous operation on treatment performance were systematically investigated. The crystalline products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). [Results] Under the optimal conditions of sodium hydroxide (NaOH) dosage at 160 mg/L and seed crystal dosage at 176 g/L, the total hardness of the effluent was reduced to 120.82 mg/L, and the mass concentrations of Ca^{2+} , Fe^{2+} , and Mn^{2+} were 15.21 mg/L, 2.31 mg/L, and 0.25 mg/L, respectively. At this point, the Ca^{2+} concentration in the effluent was effectively controlled, however, the residual Fe^{2+} and Mn^{2+} concentrations still exceeded the limits specified in the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749—2022). NaOH dosage, seed crystal dosage, and upflow rate were identified as the three most significant factors influencing treatment

[收稿日期] 2025-10-22

[基金项目] 2023 陕西省建设科技计划项目(2023-K63)

[作者简介] 崔红军(1986—), 男, 高级工程师, 主要从事给水排水设计等工作, E-mail: 869350273@qq.com。

[通信作者] 黄廷林(1962—), 男, 教授, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: huangtinglin@xauat.edu.com。

performance, and their optimal values should be determined experimentally in practical applications. Continuous operation for 25 days under optimal conditions demonstrated stable effluent quality and maintained high ion removal efficiency. SEM and XRD analysis revealed that Ca^{2+} was removed through the formation of calcium carbonate (CaCO_3), while Fe^{2+} and Mn^{2+} were removed via co-crystallization, reacting with other inorganic ions to form a tetragonal crystalline phase of $(\text{Fe}_{1.88}\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

[**Conclusion**] This paper confirms that the induced crystallization process achieves significant synergistic removal of Ca^{2+} , Fe^{2+} , and Mn^{2+} , with stable system performance. It can serve as an efficient pretreatment technology, providing technical support for the treatment of water contaminated by such composite pollutants.

Keywords groundwater softening iron ion (Fe^{2+}) removal manganese ion (Mn^{2+}) removal co-crystallization synergistic removal

地下水是我国水资源的重要组成部分,占全国水资源总量的 30%^[1],作为主要的生活饮用水来源之一,地下水在西北城市供水中占比为 60%。钙、铁和锰作为地壳中常见的金属元素,在地下水系统中普遍存在^[2-3]。随着城镇人口密度显著增加,居民生活用水要求不断提高,地下水中无机离子含量较高的情况对人们生活、生产造成的影响逐渐显著。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定:总硬度[以碳酸钙(CaCO_3)计]、铁离子(Fe^{2+})、锰离子(Mn^{2+})质量浓度分别不超过 450、0.3 mg/L 以及 0.1 mg/L^[4],此外这些离子作为感官性指标,其含量较高时会使输水管道腐蚀结垢并影响水体外观及口感^[5],长期饮用会对人体的消化系统、血液、神经系统等产生影响,对健康造成严重危害^[6-7]。

目前,处理含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的高硬度地下水通常采用多工艺耦合技术,其中硬度采用化学沉淀法^[8]、结晶造粒^[9]、膜软化法^[10]等工艺, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 采用化学药剂氧化法、曝气自然氧化法、膜处理等工艺处理^[11-12]。在实际应用中,多工艺串联存在工艺复杂,副产物产量大、处理成本高且经济性差的问题,因此,研究地下水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子的协同去除技术具有重要的应用价值。

化学结晶技术近年来在水质软化^[9]、氟离子去除^[13-14]等领域获得了广泛应用。在去除水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 方面同样获得了一些成果,Li 等^[11]通过小型动态试验发现,pH 是影响诱导法去除水中硬度、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的关键因素,张杰^[15]使用化学诱导结晶法同步去除水中的氟离子(F^-)、氨氮以及 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,对低浓度 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} (<3 mg/L)取得了较好的去除效果。诱导结晶法对水中硬度以及 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 协同去除的相关研究目前主要围绕实验室规模的动态系统开展,此外针对离子含量较高水质的处理效能有待进

一步验证。

基于此,本文采用诱导结晶法对东北某水厂地下水进行中试试验,通过优化控制试验条件改善处理效果,探究水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 的协同去除机理,为处理该类复合污染水质提供新的技术路径和数据参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验水质及检测方法

试验原水为水厂地下水原水,具体水质指标及检测方法如表 1 所示。由表 1 可知,该地下水中硬度含量较高且主要以 Ca^{2+} 为主, Fe^{2+} 含量和 Mn^{2+} 含量较高,是典型的高硬度、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 复合污染水质。

表 1 试验水质指标

水质指标	数值	检测方法
总硬度(以 CaCO_3 计)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	300~480	乙二胺四乙酸 (EDTA)滴定法
Ca^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	110~120	EDTA 滴定法
Mg^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	18~25	EDTA 滴定法
碳酸氢根离子(HCO_3^-) (以 CaCO_3 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	390~440	酸碱指示剂滴定法
pH 值	6.9~7.4	pH 计
Fe^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5~11	邻菲罗啉分光光度法
Mn^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.7~1.0	高碘酸钾分光光度法
铝离子(Al^{3+})	—	铬天青 S 分光光度计法
硅离子(Si^{4+})	—	钼蓝分光光度法

1.2 试验系统及材料

试验系统如图 1 所示,其中流化床高度为 4 m,直径为 0.6 m,处理水量为 25 m^3/h 。系统运行时原水由进水泵打入结晶造粒流化床底部,与加入的氢氧化钠(NaOH)溶液(质量分数为 20%)进行混合并发生反应。试验前向流化床内部预先加入一定量的

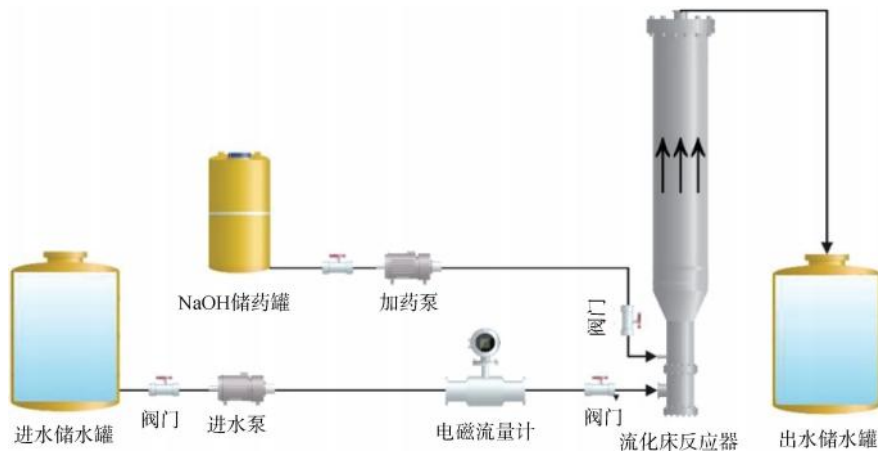


图1 试验系统

Fig. 1 Test System

诱导晶种,晶种采用粒径为 0.3~0.4 mm 的天然石榴石晶体颗粒物,系统运行时,通过控制流化床进水量以实现不同上升负荷条件下的流化状态,考察不同运行条件对诱导结晶行为的影响。

运行过程中,系统连续稳定运行至床层达到动态平衡后开始取样。取样点设置于进水口和出水口位置,每种工况下均在运行稳定 30 min 后采集进、出水样各 3 份,取样间隔时间为 10 min,以减少瞬时

波动的影响。采样后立即过滤(0.45 μm 微孔膜)并进行理化指标分析。

2 结果分析

2.1 NaOH 投加量影响试验

控制晶种投加量为 176 g/L,上升流速为 60 m/h,测定不同 NaOH 投加量时流化床出水水质指标,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,装置出水中各离子含量随着药

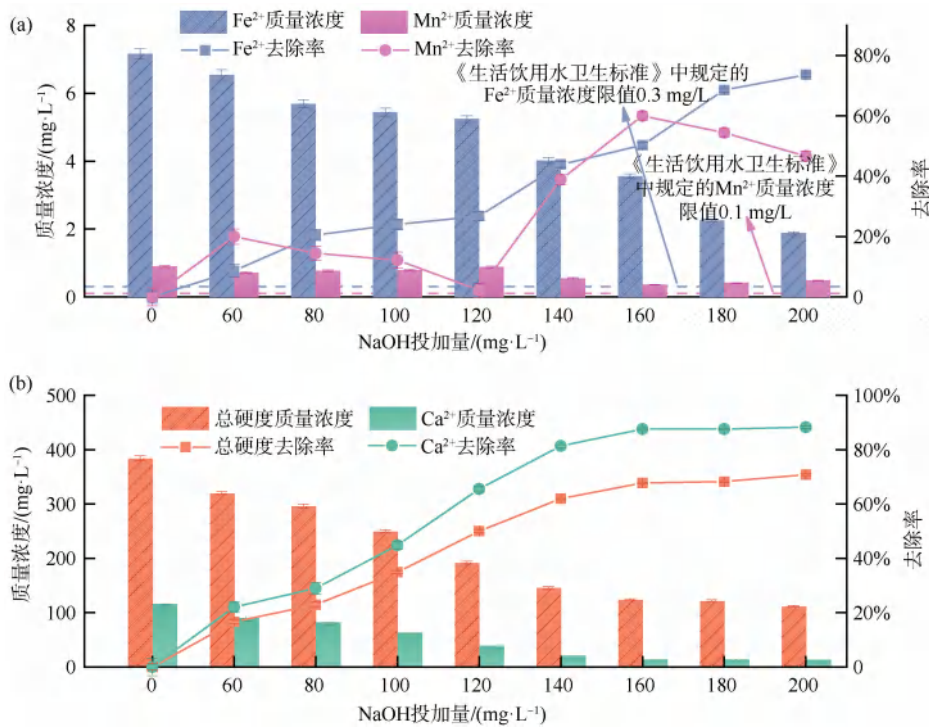


图2 NaOH 投加量的影响

Fig. 2 Effect of NaOH Dosages

剂投加量增加呈现降低趋势,其中 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 去除率最高分别可达到 88%、73% 以及 60%。NaOH 的加入促进了水中碳酸盐转化,进而推动 Ca^{2+} 与碳酸根 (CO_3^{2-}) 反应生成 CaCO_3 从水中大量去除^[16]; Fe^{2+} 易在高 pH 条件下被氧化为 Fe^{3+} , 并进一步生成氢氧化铁 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] 胶体沉淀,快速吸附或沉积在晶种表面得到去除^[17]; Mn^{2+} 生成二氧化锰 (MnO_2) 和羟基氧化锰

(MnOOH) 等沉淀物物质从水中去除,但受动力学限制,即使在高 pH 条件下其去除率也未达到 Fe^{2+} 的水平。综合试验结果,选择 160 mg/L 作为 NaOH 投加量控制条件。

2.2 晶种投加量影响试验

控制 NaOH 加量为 160 mg/L, 上升流速为 60 m/h, 测定不同晶种投加量时流化床出水水质指标, 试验结果如图 3 所示。

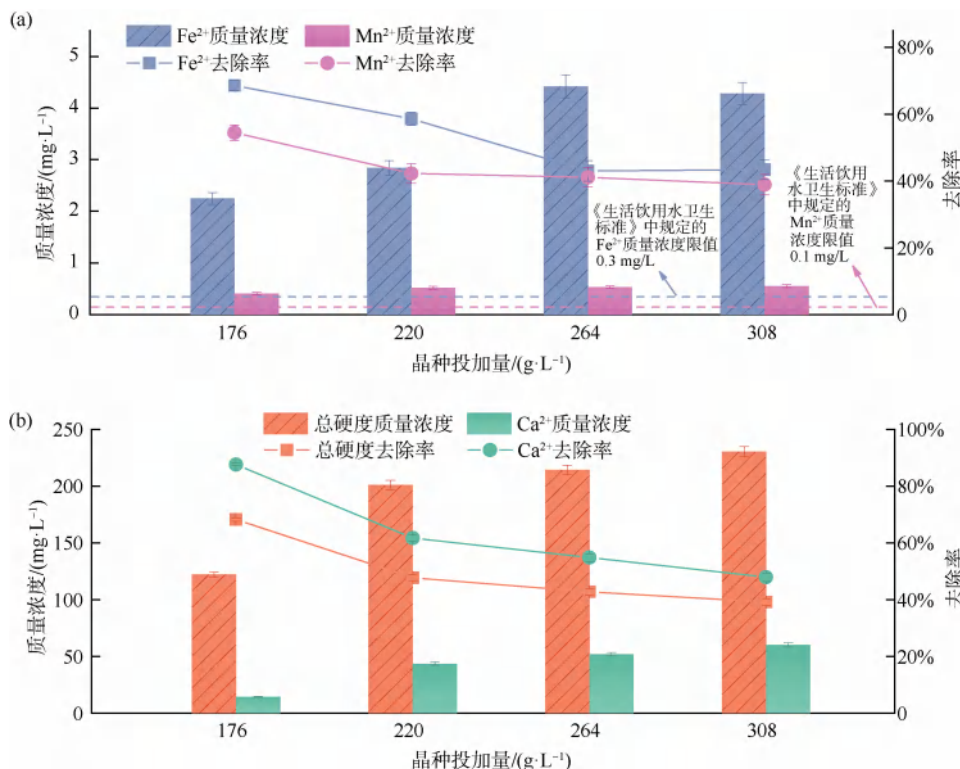


图 3 晶种投加量的影响

Fig. 3 Effect of Seed Crystal Dosages

试验结果表明,在控制条件范围内晶种投加量增加对离子去除效果产生不良影响,其中硬度离子去除效果影响作用最为显著, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 去除率分别在 264 g/L 和 220 g/L 时达到稳定。诱导晶种投加量增加扩大了晶种比表面积,这一方面有助于提升结晶反应速率^[18];另一方面,在进水流量和药剂投加量不变的条件下水中“平均过饱和度”被大量快速消耗并拉低,同时流化床床层空隙率降低,有效反应体积变小从而影响去除效果^[19]。而对于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ,其去除过程主要受 pH 和溶解氧影响,因此与硬度离子相比其受到晶种投加量的影响作用较小^[20-21]。

2.3 上升负荷影响试验

控制 NaOH 加量为 160 mg/L, 诱导晶种投加量

为 176 g/L, 测定不同上升负荷时流化床出水水质指标, 试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 硬度离子和 Fe^{2+} 去除率随上升负荷增大呈现下降趋势, Mn^{2+} 去除率在上升负荷为 80 m/h 时达到最高为 74%。继续增加上升负荷去除率逐渐下降。低上升负荷条件时装置停留时间增加, Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 易于在晶种表面沉积结晶, 从而表现出较高的去除率。而 Mn^{2+} 的氧化反应过程较慢, 在一定范围内增加上升负荷有利于水中溶解氧的快速更新, 但当上升流速过高时较低的停留时间无法满足 Mn^{2+} 反应需求, 因此选择 70 m/h 作为控制上升负荷。

2.4 连续稳定运行试验

控制 NaOH 加量为 160 mg/L, 诱导晶种投加量

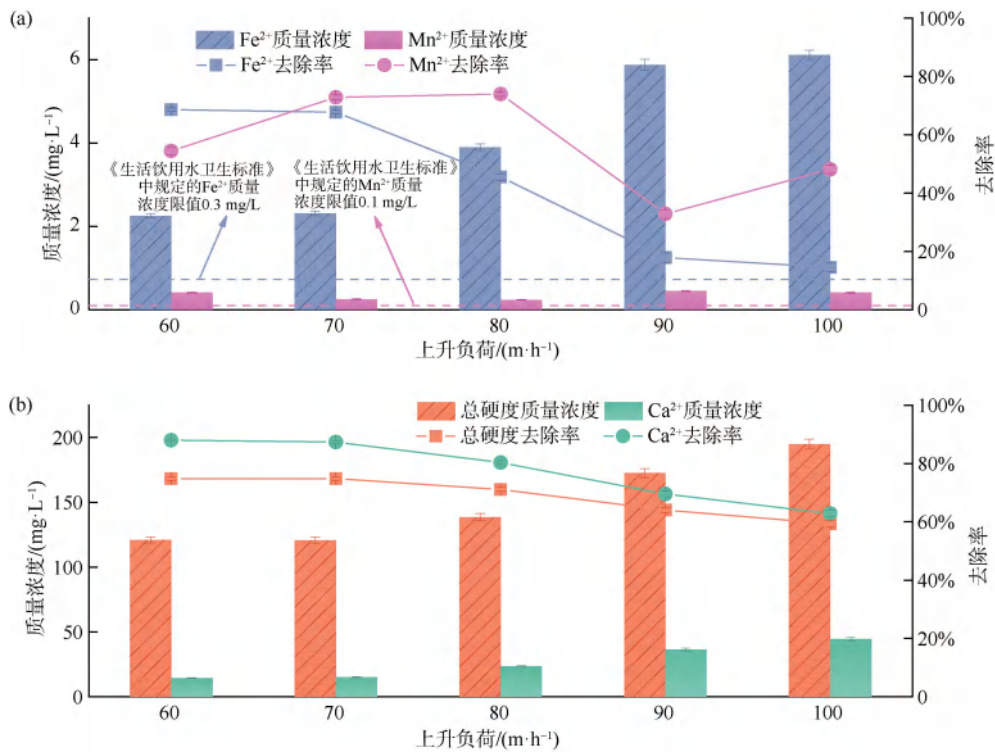


图4 上升负荷的影响

Fig. 4 Impact of Upflow Load

为 176 g/L, 上升负荷为 70 m/h, 连续稳定运行 25 d 并每天取样测定出水水质, 试验结果如图 5 所示。

由试验结果可知, 出水中 Ca²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ 质量浓度分别维持为 15.21、2.31 mg/L 以及 0.25 mg/L

附近小幅波动, 说明晶种表面未出现明显钝化或堵塞现象, 结晶速率与溶解速率处于稳定动态平衡。与此同时, 系统出水 pH 值稳定在 8.7~8.9, 出水碱度保持为 350~380 mg/L (以 CaCO₃ 计), 无显著累

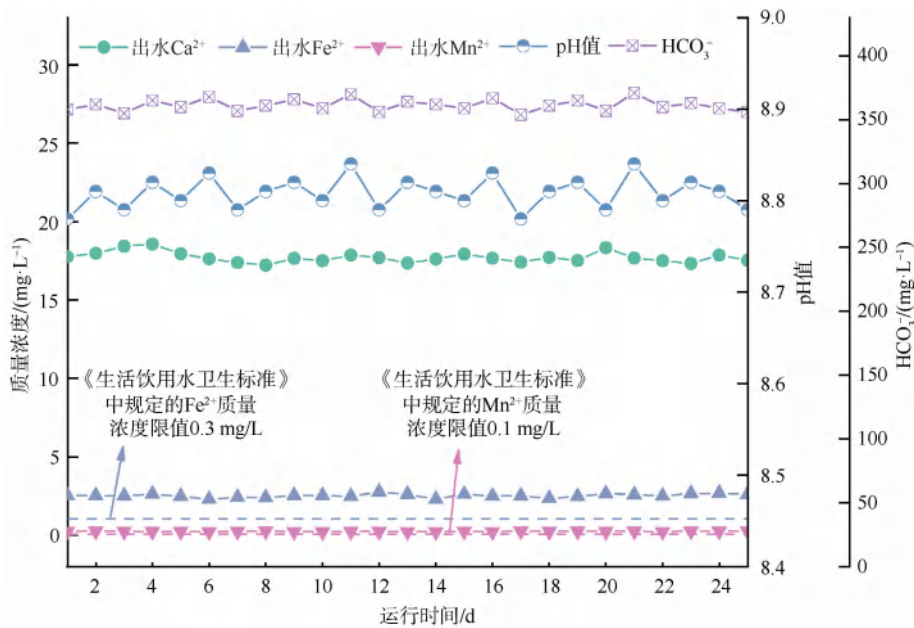


图5 连续稳定运行试验

Fig. 5 Test of Continuous Stable Operation

积或衰减趋势,进一步表明体系具备良好的缓冲能力与碳酸盐平衡稳定性。此结果验证了诱导结晶流化床工艺在“钙-铁-锰”同步去除中的长期稳定性与过程可控性,为后续研究提供了数据支撑。

2.5 结晶颗粒表征分析

对原始晶种、连续稳定运行第5、10 d和20 d流化床设备中的诱导晶种进行取样,采用扫描电镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)对结晶物表面进行表征分析。

2.5.1 SEM 分析

SEM 分析结果如图6所示,原始晶种[图6(a)~

(c)]整体颗粒较为致密,表面粗糙且存在裂隙,显示其具备一定的比表面积和表面活性位点,有利于后续离子的吸附与异质成核;运行5 d后[图6(d)~(f)],晶种表面已出现大量新生晶体颗粒,部分区域呈片状或菱形晶体形貌,晶种表面覆盖明显,与Ca²⁺去除率大幅提升的试验结果相吻合;运行10 d后[图6(g)~(i)]晶种表面局部区域被连续覆盖,显示晶种结晶作用已进入稳定阶段;运行20 d后[图6(j)~(l)],晶种表面出现不规则团块状与絮状沉积物,部分区域呈现多孔结构,整体形貌明显区别于前期。

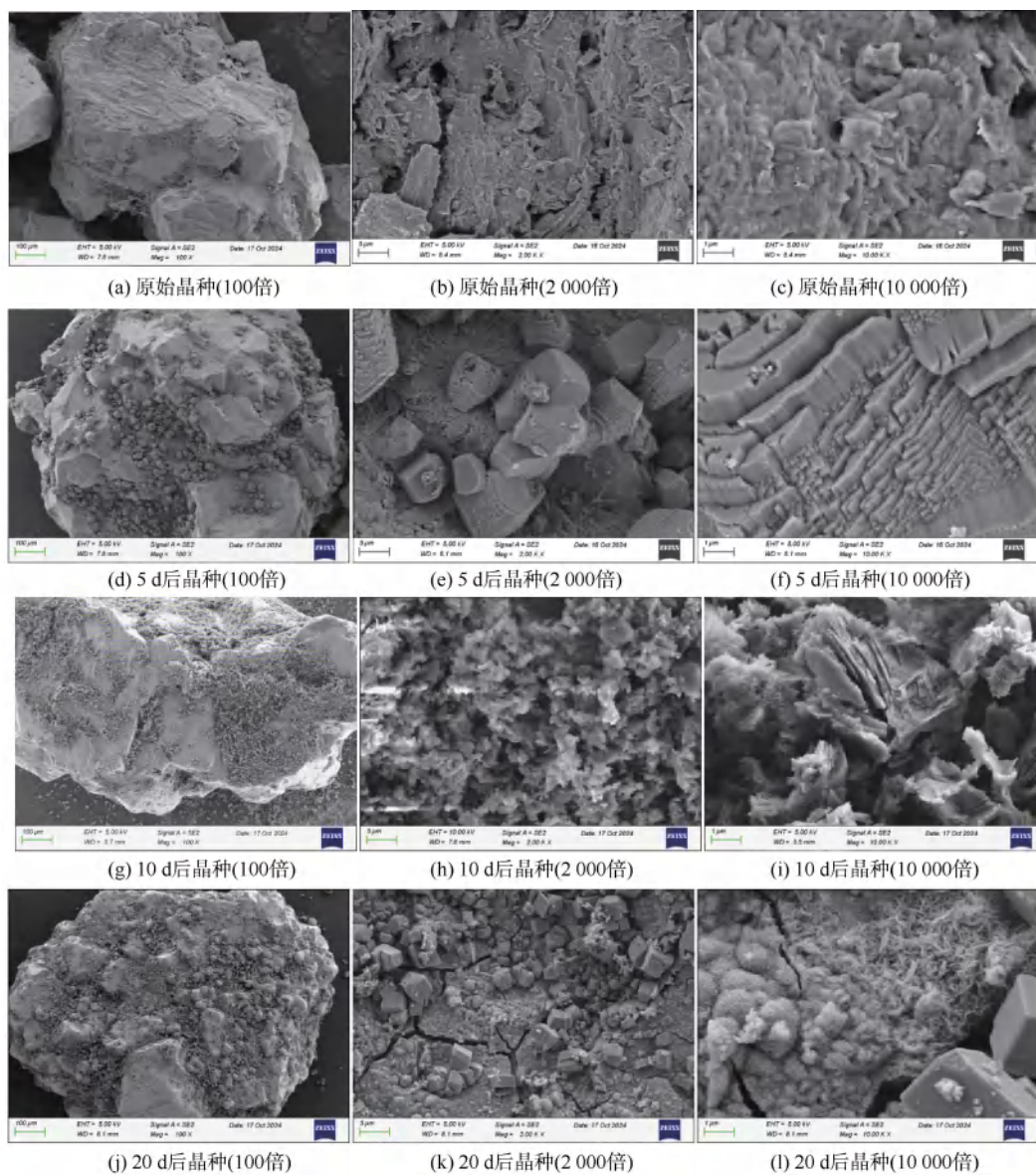
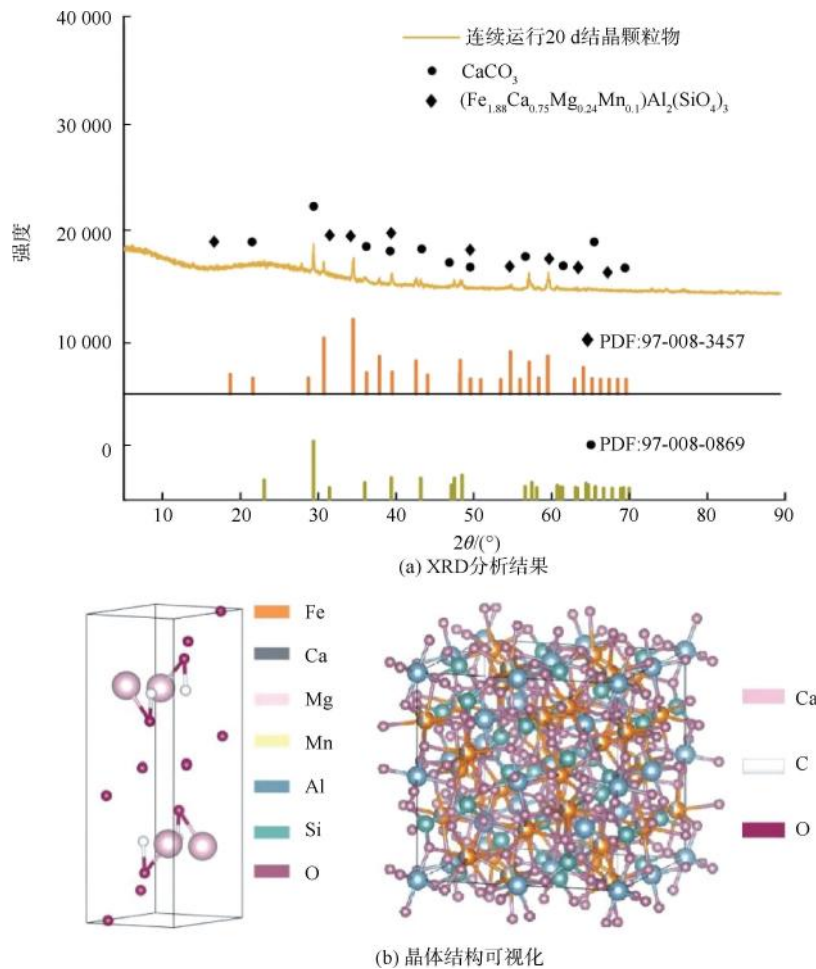


图6 SEM 分析结果

Fig. 6 Results of SEM Analysis

2.5.2 结晶颗粒物表面结晶物结构分析
进一步对连续运行 20 d 的结晶颗粒表面进行

XRD 分析,并根据分析结果通过晶体结构可视化软件 VESTA 绘制晶体结构,结果如图 7 所示。



注:PDF—标准衍射卡片序号。

图 7 表面结晶物结构分析结果

Fig. 7 Structural Analysis of Surface Crystallization Products

分析结果表明,连续稳定运行中水中 Ca^{2+} 通过形成 CaCO_3 得以去除,同时 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与水中的其他无机离子发生共结晶反应并生成 $(\text{Fe}_{1.88}\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (PDF:97-008-3457) 化合物,通过进行晶体结构可视化构建可以看出该化合物为四方晶系,由该物质与多个晶胞 $[\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 CaCO_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnO_2] 构成的微晶介于晶体和无定形体之间,与 SEM 图显示晶种颗粒表面形貌图相一致,具有比表面积大、表面吸附能和表面活性突出等特点^[22-23]。

3 结论

本文通过中试试验对 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 复合污染水质进行软化脱盐协同处理,系统考察了控制条件

的影响机制,并对结晶颗粒物进行表征得到以下结论。

(1)控制条件影响机制研究:在流化床静床高度 60 cm、NaOH 投加量控制为 160 mg/L,诱导晶种投加量为 176 g/L,上升流速为 70 m/h 时,出水中 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度分别为 15.21、2.31、0.25 mg/L。 Ca^{2+} 浓度已得到有效控制,但残余 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度仍超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的限制。因此,本工艺在实际应用中可作为一项高效的预处理单元。中试试验结果表明,NaOH 投加量、诱导晶种投加量以及流化床上升负荷是最为显著的 3 个影响作用,其中 NaOH 投加量的影响作用最为显著,在实际应用中须通过试验确

定最佳控制参数。

(2) 钙-铁-锰系统去除机理研究: SEM 与 XRD 分析表明, 试验中 Ca^{2+} 通过形成 CaCO_3 并有效附着在晶种表面得以去除, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与水中的其他无机离子发生共结晶反应并生成 ($\text{Fe}_{1.88}\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}$) $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (PDF: 97-008-3457) 四方晶系结晶物, 该结晶物因其表面积大、表面吸附能高等特点更容易生成。

参考文献

- [1] 李海祥, 郇环, 周爱霞, 等. 地下水环境监测网建设现状与展望[J]. 环境科学研究, 2024, 37(2): 371-378.
Li H X, Huan H, Zhou A X, et al. Current situation and prospects of groundwater ecological environment monitoring network construction[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(2): 371-378.
- [2] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1197-1206.
Lü X L, Liu J T, Han Z T, et al. Chemical evolution of groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the process of urbanization[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1197-1206.
- [3] Esfandiar N, Nasernejad B, Ebadi T. Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM)[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3726-3736.
- [4] 王小立, 黄显怀. 地下水中铁锰钙协同除砷作用研究[J]. 安徽建筑工业学院学报: 自然科学版, 2010, 18(4): 56-59.
Wang X L, Huang X H. Research on arsenic removal with the coordination of iron, manganese and calcium for groundwater [J]. Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry: Natural Science, 2010, 18(4): 56-59.
- [5] Vries D, Bertelkamp C, Schoonenberg K F, et al. Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration[J]. Water Research, 2017, 109: 35-45. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.032.
- [6] Anglada Á, Urtiaga A M, Ortiz I. Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 729-735.
- [7] Chai X, Li D G, Cao X L, et al. ROS-mediated iron overload injures the hematopoiesis of bone marrow by damaging hematopoietic stem/progenitor cells in mice [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 10181. DOI: 10.1038/srep10181.
- [8] Mahasti N N N, Shih Y J, Vu X T, et al. Removal of calcium hardness from solution by fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 378-385. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.06.040.
- [9] Hu R Z, Huang T L, Wen G, et al. Pilot study on the softening rules and regulation of water at various hardness levels within a chemical crystallization circulating pellet fluidized bed system [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 102000. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102000.
- [10] 王劲松, 张鹤鹏. 膜处理技术在农村饮水安全中的应用[J]. 中国农村水利水电, 2010(2): 41-42, 47.
Wang J S, Zhang H P. Application of membrane treatment technology in rural drinking water safety[J]. China Rural Water and Hydropower, 2010(2): 41-42, 47.
- [11] Li M, Kuang S P, Kang Y, et al. Recent advances in application of iron-manganese oxide nanomaterials for removal of heavy metals in the aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 2022, 819: 153157. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153157.
- [12] Fakhfekh R, Chabanon E, Mangin D, et al. Removal of iron using an oxidation and ceramic microfiltration hybrid process for drinking water treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 66: 210-220. DOI: 10.5004/dwt.2017.20225.
- [13] 倪玉玲, 田识琪, 王瑜, 等. 诱导结晶法去除水中氟化物的研究进展[J]. 中国给水排水, 2025, 41(6): 9-18.
Ni Y L, Tian S Q, Wang Y, et al. Research progress of fluoride removal from water via induced crystallization [J]. China Water & Wastewater, 2025, 41(6): 9-18.
- [14] 唐章程, 黄廷林, 胡瑞柱, 等. 结晶造粒流化床同步去除水中铁、锰及硬度的中试实验[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 3090-3098.
Tang Z C, Huang T L, Hu R Z, et al. Simultaneous removal of iron, manganese and hardness by pellet fluidized bed reactor in pilot-scale experiment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(11): 3090-3098.
- [15] 张杰. 双向流催化氧化-诱导结晶流化床组合去除地下水中氨氮、锰和氟的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023.
Zhang J. Simultaneous removal of ammonia, manganese and fluoride from groundwater by the combined process of bi-flow catalytic oxidation filtration and induced crystallization in fluidized bed[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023.
- [16] 胡瑞柱, 黄廷林, 刘泽男. 碳酸钙诱导结晶动力学影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3584-3589.
Hu R Z, Huang T L, Liu Z N. Influencing factors of induced crystallization kinetics of calcium carbonate [J]. China Environmental Science, 2021, 41(8): 3584-3589.

(下转第 94 页)

- revision suggestions on carbon emission accounting methods for sewage treatment plants [J]. *Journal of Donghua University: Natural Science Edition*, 2024, 50(1): 134-144.
- [4] 张岳, 葛铜岗, 孙永利, 等. 基于城镇污水处理全流程环节的碳排放模型研究[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(9): 65-74.
Zhang Y, Ge T G, Sun Y L, et al. Research on carbon emission model based on the whole process of urban sewage treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(9): 65-74.
- [5] 王向阳. 污水处理碳足迹核算及环境综合影响评价研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
Wang X Y. Study on calculating carbon footprint and assessing the total environmental impact of wastewater treatment [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2019.
- [6] 陈其楠, 龚昊泽, 吕燕. 上海市城镇污水处理厂温室气体排放规律[J]. *净水技术*, 2024, 43(s1): 142-149, 221.
Chen Q N, Gong H Z, Lü Y. Greenhouse gas emission rules analysis from municipal WWTPs of Shanghai City [J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(s1): 142-149, 221.
- [7] 李知兵. 城镇污水处理常见工艺碳排放核算平台搭建[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
Li Z B. Establishment of carbon emission accounting platform for common processes in urban sewage treatment [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [8] 李哲坤. 城市污水处理厂典型污水和污泥处理工艺碳排放核算分析比较[D]. 北京: 北京林业大学, 2023.
Li Z K. Analysis and comparison of carbon emission accounting of typical sewage and sludge treatment processes in urban sewage treatment plants [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2023.
- [9] 贺珊珊, 陈红芳, 刘海燕, 等. 城镇污水处理厂碳排放核算标准现状分析与比较[J]. *给水排水*, 2024, 50(7): 169-174.
He S S, Chen H F, Liu H Y, et al. Current status of carbon emission accounting standards for urban sewage treatment plants [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2024, 50(7): 169-174.
- [10] 吴宝利, 李鹏峰, 张岳, 等. 污水处理系统碳排放影响因素及降碳策略研究[J]. *中国给水排水*, 2024, 40(12): 1-12.
Wu B L, Li P F, Zhang Y, et al. Research on influencing factors and carbon reduction strategies of sewage treatment system [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(12): 1-12.

(上接第 82 页)

- [17] 胡瑞柱. 化学结晶循环造粒流化床软化及同步去除水中铁锰技术及应用研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
Hu R Z. Research on technology and application of softening and simultaneous removal of iron and manganese from water by chemical crystallization circulating pellet fluidized bed [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [18] Li C G, Liu C, Cao Z H, et al. Effect and mechanism of induced crystallization softening treatment on water quality in drinking water distribution system with high hardness water source [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110474. DOI: 10.1016/j.jece.2023.110474.
- [19] Kang H, Liu Y, Li D, et al. Study on the removal of iron and manganese from groundwater using modified manganese sand based on response surface methodology [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(22): 11798. DOI: 10.3390/app122211798.
- [20] Hu S W, Zheng L R, Zhang H Y, et al. Hematite-mediated Mn (II) abiotic oxidation under oxic conditions: pH effect and mineralization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 267-278. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.01.034.
- [21] Morgan J J, Schlautman M A, Bilinski H. Rates of abiotic Mn^{II} oxidation by O₂: Influence of various multidentate ligands at high pH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(21): 14426-14435.
- [22] Xu L H, Tian J, Wu H Q, et al. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 256: 340-351. DOI: 10.1016/j.cis.2018.02.004.
- [23] Sun K K, Nguyen C V, Nguyen N N, et al. Flotation surface chemistry of water-soluble salt minerals: From experimental results to new perspectives [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 309: 102775. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102775.