

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.12.004

共存阳离子对含锰酸性矿山废水 化学中和处理过程的影响

杨程¹, 岳正波¹, 许庆升¹, 王绍平², 王广成², 王进¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽马钢矿业资源集团南山矿业有限责任公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:文章采用化学中和法处理模拟酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD),探究共存离子 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在曝气搅拌和机械搅拌2种条件下对锰的去除率及其固相产物的影响。结果表明:3种共存离子对锰的去除均具有一定的促进作用;其中 Al^{3+} 的作用最显著,但 Al^{3+} 及其产物对锰离子的氧化有抑制作用; Al^{3+} 、 Fe^{2+} 的存在会降低固相产物中锰元素的质量比并影响沉积物组成,不利于后续回收处理。研究结果可为化学中和除锰工艺优化及固相产物回收利用研究提供参考。

关键词:酸性矿山废水(AMD);锰氧化;X射线衍射(XRD)分析;共存离子;平均价态

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)12-1610-06

Influence of coexisting cations on chemical neutralization process of Mn-containing acid mine drainage

YANG Cheng¹, YUE Zhengbo¹, XU Qingsheng¹,
WANG Shaoping², WANG Guangcheng², WANG Jin¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Nanshan Mining Co., Ltd., Anhui Masteel Mining Resources Group, Ma'anshan 243000, China)

Abstract:In this paper, the chemical neutralization method was used to treat simulated acid mine drainage(AMD). The effects of coexisting ions Fe^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} on the removal rate of manganese and its solid phase products were investigated under aeration agitation and mechanical agitation. The results show that the three coexisting ions can promote the removal of manganese to some extent. The effect of Al^{3+} is the most significant, but Al^{3+} and its products inhibit the oxidation of manganese ions. The presence of Al^{3+} and Fe^{2+} will reduce the content of manganese in the solid phase products and affect the sediment composition, which is not conducive to subsequent recovery and treatment. The results can provide reference for the optimization of chemical neutralization and removal of manganese and the recovery and utilization of solid phase products.

Key words:acid mine drainage(AMD); manganese oxidation; X-ray diffraction(XRD) analysis; coexisting ions; average valence

近年来,随着我国工业化进程不断推进,冶炼、矿山等行业迅速发展,在消耗大量水资源的同时,也造成了大量含锰酸性矿山废水(acid mine

drainage,AMD)的排放^[1]。AMD对环境危害巨大,若不经处理直接排入自然水体,则会导致植物的枯萎、死亡以及土壤的酸化、毒化,还会对鱼类、

收稿日期:2022-04-01;修回日期:2022-04-21

基金项目:国家自然科学基金区域创新发展联合基金(安徽)资助项目(U20A20325)

作者简介:杨程(1995—),男,安徽怀宁人,合肥工业大学硕士生;

岳正波(1980—),男,河南济源人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师;

王进(1978—),女,安徽淮南人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

水藻等水生生物构成极大威胁,甚至会通过食物链的富集最终危害人类健康^[2-5]。因此,含锰 AMD 的高效处理方法与机理逐渐成为研究热点。

目前,主要的处理方法有化学中和法、硫化物沉淀法、人工湿地法及生物吸附法。其中化学中和法具有成本低、工艺流程相对简单的特点,是目前主流的去锰工艺^[6-7]。对于共存阳离子对锰离子去除的影响,已有一些研究报道。文献[8]研究表明,当共存 Fe^{2+} 时,在 $w(\text{Fe}^{2+})/w(\text{Mn}^{2+}) > 4$ 下,会发生 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,而 Mn 则被重新溶解并以 Mn(II)重新引入溶液中,从而抑制 Mn 的沉淀;文献[9]研究发现, Al^{3+} 的中和产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对锰离子有较强的吸附作用,且随着 pH 值的增大,吸附效果增强;文献[10]指出,Fe 的产物铁氢氧化物表面在 Mn(II)氧化过程中也可能起着重要而特殊的作用。但是对于含锰 AMD 中和固相产物中锰的形态,相关研究很少。

本文通过配制模拟 AMD 并采用化学中和法进行处理,研究曝气搅拌和机械搅拌 2 种条件下,常见共存离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{2+} 对锰离子去除的影响,并对固相产物中锰的平均价态及物相进行解析。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂

本实验使用 MnSO_4 溶液配制 600 mg/L 模拟 AMD,配制 1 mol/L NaOH 溶液中和处理模拟 AMD,主要试剂有 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、草酸钠、过硫酸铵等,均为分析纯。

1.2 实验设计

室温条件下进行 4 组实验,即分别添加 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 模拟 AMD 组(共存 Mg^{2+} 组、共存 Fe^{2+} 组、共存 Al^{3+} 组)及空白对照组,外加离子质量浓度均为 1 000 mg/L,体系均为 3 L,初始 pH=3.0。每组实验分别采用曝气搅拌和机械搅拌 2 种处理工艺(曝气量为 23.3 L/min),同时以 222 mL/h 匀速添加 1 mol/L NaOH 溶液,调节 pH=9.5,记录各阶段碱液消耗量、溶解氧(dissolved oxygen, DO)和锰离子的变化情况。

对最终的中和产物进行锰的平均氧化态(average oxidation state of manganese, MnAOS)分析测定和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析。根据实验结果,分析不同 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 对化学中

和法处理 AMD 的影响。

1.3 测定分析方法

采用 pH-501 工业 pH 计(济南研华分析仪器有限公司)和 DO601 溶解氧仪(济南研华分析仪器有限公司),实时监测 pH 值及 DO 变化;金属离子采用 WYS2200 火焰型原子吸收光谱仪(安徽皖仪科技股份有限公司)测定,锰离子去除率 η 计算公式为:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: ρ_0 为锰离子初始质量浓度; ρ 为处理后锰离子质量浓度。

中和固相产物组成成分采用 D/MAX-2500 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)测定,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$;中和固相产物锰的平均价态采用高锰酸钾光度法测定^[11]。

2 实验结果与讨论

2.1 不同金属离子对锰去除率的影响

2 种搅拌条件、不同共存金属离子下锰离子去除率随 pH 值变化如图 1 所示。从图 1 可以看出,尽管搅拌条件不同,随着 pH 值增大, $\rho_{\text{锰离子}}$ 均逐渐下降,其中对照组、共存 Mg^{2+} 组和共存 Fe^{2+} 组在 pH=8.0 后,锰离子去除率显著提高。值得注意的是, Al^{3+} 存在下,体系 pH>6.0 时 $\rho_{\text{锰离子}}$ 开始迅速下降,且最终出水 $\rho_{\text{锰离子}}$ 低于其他实验组,这表明 Al^{3+} 对锰离子的去除效果最佳。这主要是由于在强碱作用下,共存 Al^{3+} 组生成比表面积较大、孔隙度较高的絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀^[12],对锰离子具有较强的吸附能力。进一步分析可知, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 4.57 \times 10^{-33}$,根据溶度积公式, Al^{3+} 在 pH=6.0 已经完全沉淀,故当 pH>6.0 时,体系中产生大量的絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$,其对废水中的锰离子具有良好的吸附性能。这种吸附过程伴随着表面羟基的参与,因而具有较强的 pH 值效应,pH≤6.0 时 H^+ 较多,影响吸附性能,进而抑制锰离子的去除效果^[9]。

对比图 1a、图 1b 可知:共存 Al^{3+} 组在 pH=9.5 时,机械搅拌和曝气搅拌 2 种处理工艺对出水中 $\rho_{\text{锰离子}}$ 无显著影响;而在对照组、共存 Fe^{2+} 组、共存 Mg^{2+} 组中,曝气搅拌提高了锰离子的去除率。在氧化条件下, Mn_2O_3 和 MnOOH 等锰氧化物生成,而 MnCO_3 在 pH 值为 7.0~11.0 时,在碳酸根离子存在下自然沉淀^[13]。曝气搅拌同时引入空气中的 CO_2 和 O_2 ,导致水中游离 Mn^{2+}

更容易被氧化或是以碳酸盐形式沉淀去除。其中,在共存 Mg^{2+} 组中,当 $pH \geq 9.0$ 时,会产生大量具有絮凝作用的 $Mg(OH)_2$ 沉淀,从而促进 Mn^{2+} 的去除^[14]。在机械搅拌下溶液 $pH \geq 8.5$ 时,相比于对照组,共存 Fe^{2+} 组中锰的去除率更

高,这是由于机械搅拌提供的 DO 不足,导致大量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同存在,形成具有絮凝作用的铁氧体、 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀,从而促进锰离子的吸附去除^[15-17]。而在曝气搅拌条件下, Fe^{2+} 几乎被完全氧化为 Fe^{3+} ,形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

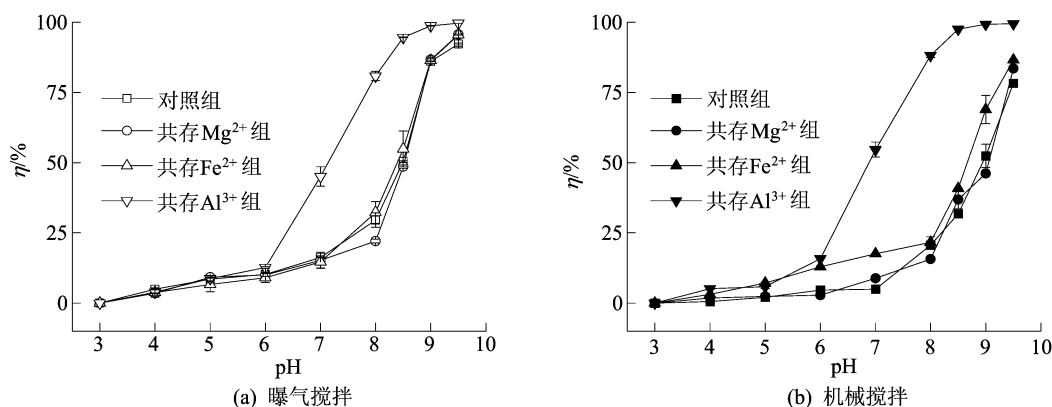


图 1 2 种搅拌条件、不同共存金属离子下锰离子去除率随 pH 值变化

综上所述,当 Al^{3+} 存在时,锰离子的去除效果最佳,下面进一步分析对比曝气搅拌条件下不同 $\rho(Al^{3+})$ 对锰离子去除效果的影响。曝气搅拌下不同 $\rho(Al^{3+})$ 时锰离子去除效果对比如图 2 所示。

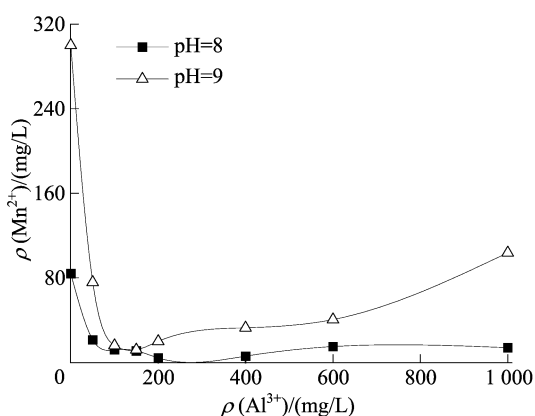


图 2 曝气搅拌下不同 $\rho(Al^{3+})$ 时锰离子去除效果对比

从图 2 可以看出:当 $pH=9.0$ 、 $\rho(Al^{3+})$ 为 $0 \sim 200$ mg/L 时,锰离子的去除率呈明显递增趋势,这是由于随着 $\rho(Al^{3+})$ 增大,产生的具有吸附作用的絮状 $Al(OH)_3$ 沉淀增多,大量的锰离子被吸附去除;随着 $\rho(Al^{3+})$ 继续增大,最终剩余锰离子的质量浓度却缓慢增加。这是由于 Al^{3+} 及其产物对锰离子的氧化具有抑制作用,而在 $0 \sim 200$ mg/L 内, $Al(OH)_3$ 的吸附点位渐趋饱和,对锰的吸附效果接近阈值吸附量。若此时 Al^{3+} 及其产物在体系中过量存在,则会导致抑制作用更

显著。

2.2 不同共存金属离子对 DO 的影响

在曝气搅拌条件提供相对稳定的氧化环境下,各组实验中 ρ_{DO} 一直维持在 $8.5 \sim 9.0$ mg/L 之间,没有明显变化;但在机械搅拌条件下, ρ_{DO} 变化显著。机械搅拌、不同共存离子下 ρ_{DO} 随 pH 值的变化如图 3 所示。

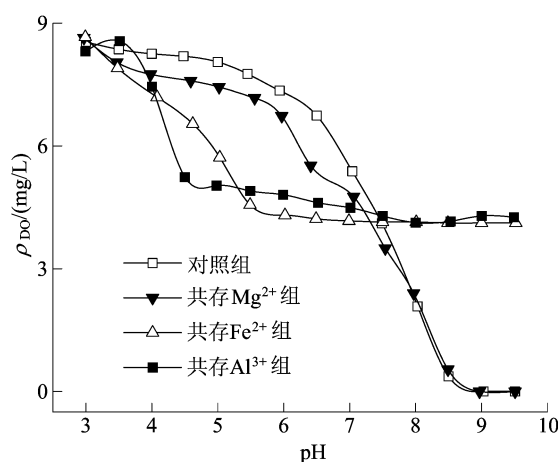


图 3 机械搅拌、不同共存离子下 ρ_{DO} 随 pH 值的变化

从图 3 可以看出,在机械搅拌条件下,各组实验中 ρ_{DO} 随 pH 值变化均呈递减趋势。其中共存 Al^{3+} 组 DO 的主要消耗在 pH 值为 $3.5 \sim 4.5$ 之间,此时 Al^{3+} 沉淀使 DO 减少, $pH > 4.5$ 后, ρ_{DO} 无明显变化。

2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物锰

的平均价态对比如图 4 所示。

由图 3、图 4 可知,在机械搅拌条件下,共存 Al^{3+} 组锰的平均价态最低,抑制锰离子的氧化过程,相对于对照组中和过程耗氧量减少。

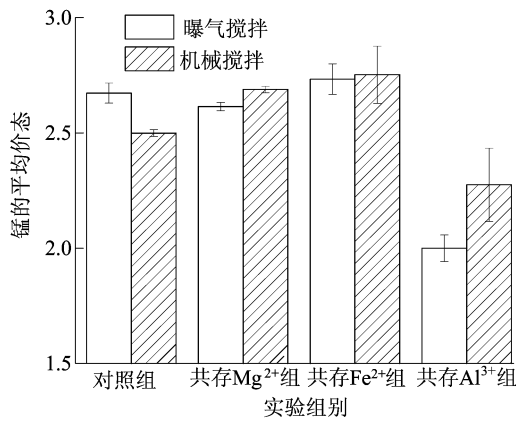


图 4 2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物锰的平均价态

共存 Mg^{2+} 组与对照组的 ρ_{DO} 变化趋势相同,这是由于在 $\text{pH} = 8.7$ 左右 ρ_{DO} 降至 0 mg/L ,而 Mg^{2+} 的反应主要在此之后,共存 Mg^{2+} 组在中和过程中基本是锰离子反应消耗 DO [18]。

而机械搅拌条件下,共存 Fe^{2+} 组 DO 的消耗主要发生在 $\text{pH} = 5.5$ 之前,随后 ρ_{DO} 维持在 4.1 mg/L 左右。由图 4 可知,共存 Fe^{2+} 组有利于锰离子的氧化,其中和过程产生的具有半导体性质的铁氧化物有利于电子转移,减少了 DO 消耗,因而 ρ_{DO} 不会降低至 4.0 mg/L 甚至更低水平。

2.3 不同金属离子对锰离子氧化程度的影响

在一般环境 pH 值和 Eh 条件下,均相体系中 $\text{Mn}(\text{II})$ 到 $\text{Mn}(\text{III}/\text{IV})$ 氧化物的非生物氧化速率在动力学上非常缓慢,除非 $\text{pH} > 8.0$ 。有研究表明,锰以 $\text{Mn}(\text{II})$ 的形式存在于溶液中,以 $\text{Mn}(\text{III})$ 和 $\text{Mn}(\text{IV})$ 的氧化物形式存在于固体中 [19]。

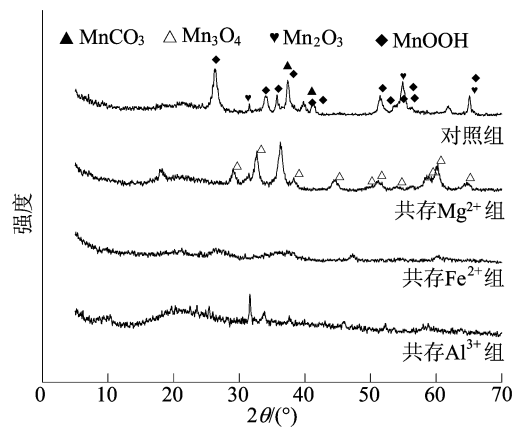
由图 4 可知,2 种搅拌条件下,锰中和产物的平均价态差异不明显。

2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物 XRD 分析结果如图 5 所示。

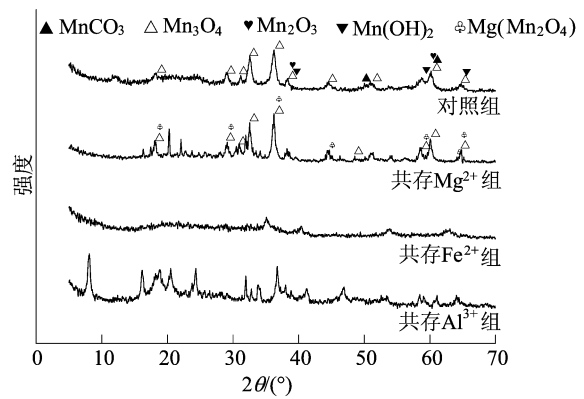
由图 5 可知,曝气搅拌生成氧化物沉淀的同时,还生成大量 MnCO_3 沉淀, MnCO_3 沉淀可以覆盖已经形成的(自催化活性) MnO_x ,通过延迟和干扰自催化吸附和氧化反应来阻碍成熟过程。因此, MnCO_3 的可能形成及其在过滤介质上的保留将不利于过滤介质的成熟过程 [20]。

氧化铁能通过界面效应催化锰离子的氧化,在所有的铁(氧化物)氧化物中,水铁矿具有最小

的晶体尺寸和最差的结晶度,因此显示出最强的表面活性 [10]。水铁矿表面促进 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化,从而导致形成水锰矿、水钠锰矿和黑锰矿 (Mn_3O_4) [21]。铁氢氧化物表面在 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化过程中也可能起着重要而特殊的作用。共存 Fe^{2+} 组由于产生 Fe_3O_4 等具有半导体特性的铁氧化物,会促进 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化,但曝气搅拌下形成的产物主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为主,因此相对于对照组,提高 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化的效果并不显著。



(a) 曝气搅拌



(b) 机械搅拌

图 5 2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物 XRD 分析结果

在具有相同的总表面积时,晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化的催化活性强于非晶态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。尽管非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的表面官能团与水铁矿表面相似,但非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的催化活性非常弱。强碱作用下, Al^{3+} 产生的非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是一种具有吸附性能的绝缘体材料,虽然能吸附去除锰离子,但不利于电子的传递和传输,从而抑制 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化,因此共存 Al^{3+} 组的中和产物锰的平均价态均低于其他组 [22]。

共存 Mg^{2+} 组的中和产物锰平均价态接近于

对照组,说明 Mg^{2+} 对于锰离子的氧化影响并不明显。

2.4 不同金属离子对含锰废水中和产物的影响

由图 5 可知,中和产物中含锰物质主要包括黑锰矿(Mn_3O_4)、菱锰矿($MnCO_3$)、 $Mn(OH)_2$ 、水锰矿($MnOOH$)和 Mn_2O_3 。曝气搅拌相对于机械搅拌,中和产物中含有较多的 $MnCO_3$ 、 $MnOOH$ 和 Mn_2O_3 ,这是由于曝气搅拌充入大量空气,而空气中含有 O_2 、 CO_2 等, CO_2 溶于体系中,形成的 CO_3^{2-} 与 $Mn(II)$ 结合生成 $MnCO_3$ ^[23],充沛的 O_2 在提供充足的氧化还原电位后, $Mn(OH)_2$ 易被氧化成 $MnOOH$ 、 Mn_2O_3 等物质。在机械搅拌下,由图 3 可知,在 $pH=8.7$ 后 $\rho_{DO}=0$ mg/L, $Mn(OH)_2$ 能在体系中稳定存在^[24]。

在共存 Al^{3+} 组、共存 Fe^{2+} 组,中和过程中形成大量絮状无定形沉淀,抑制晶体衍射峰的形成,无法准确地判断出主要生成的含锰中和产物。而在共存 Mg^{2+} 组,由于锰镁的共沉淀作用生成 $Mg(Mn_2O_4)$,有利于锰的去除。

2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物锰质量比的对比如图 6 所示。

由图 6 可知:机械搅拌下中和产物中锰的质量比低于曝气搅拌,而曝气搅拌能够加强 Mn^{2+} 的氧化程度;外加金属离子显著影响锰在中和产物中的质量比。其中共存 Mg^{2+} 组 2 种搅拌条件下的差异显著,这是由于镁锰形成共沉淀物质 $Mg(Mn_2O_4)$,镁在中和产物中的质量比增加,导致锰质量比降低;在共存 Al^{3+} 组、共存 Fe^{2+} 组,中和产物中锰的质量比较低,可能不利于锰的回收利用,且铝、铁对中和产物物相组成的影响更显著^[25]。

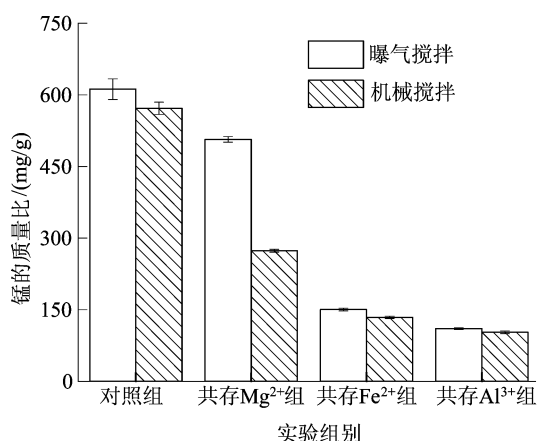


图 6 2 种搅拌条件、不同共存离子下中和产物锰质量比的对比

3 结 论

曝气搅拌条件下由于锰的氧化程度更高,去除效果优于机械搅拌。 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 3 种金属离子会在中和过程中形成絮凝沉淀,从而促进对锰离子的吸附。 Al^{3+} 的强化去除效果最佳,但 Al^{3+} 及其产物对 $Mn(II)$ 的氧化有抑制作用。 Fe^{2+} 存在下,生成的半导体特性的铁氧体物质会促进 $Mn(II)$ 的氧化。与机械搅拌相比,曝气搅拌过程中产生较多氧化物沉淀和 $MnCO_3$ 沉淀。当共存 Mg^{2+} 时,生成的 $Mg(Mn_2O_4)$ 共沉淀物质促进锰的去除。而高质量浓度 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 的存在会显著影响中和产物物相组成; Al^{3+} 存在时,锰在中和产物中的质量比最低;而 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 存在时,锰在中和产物中的质量比较低,不利于锰的回收利用。

[参 考 文 献]

- [1] 林栋. 选矿废水处理技术研究进展[J]. 世界有色金属, 2020(20):143-144.
- [2] 彭时军. 重金属冶炼废水处理工艺优化与零排放研究[J]. 节能与环保, 2020(12):67-68.
- [3] 熊鸿斌,胡海文,王振祥,等. 淮南煤矿区土壤重金属污染分布特征及污染溯源研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015,38(5):686-693.
- [4] 张杰,龙琦,李彦成,等. 酸性矿山废水与选矿废水协同生化处理研究[J]. 水处理技术, 2020,46(7):94-98,102.
- [5] 王进,侯成虎,陈静,等. SRB 以油菜秸秆为基质处理酸性矿山排水[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(12):1676-1680.
- [6] 袁存忠,陈锦如. 水资源与矿井水处理利用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2000,23(增刊 1):927-929,933.
- [7] TONG L, FAN R G, YANG S C, et al. Development and status of the treatment technology for acid mine drainage [J]. Mining Metallurgy & Exploration, 2021,38:315-327.
- [8] KARATHANASIS A D, EDWARDS J D, BARTON C D. Manganese and sulfate removal from a synthetic mine drainage through pilot scale bioreactor batch experiments [J]. Mine Water and the Environment, 2010,29:144-153.
- [9] 胡伟. 氧化-吸附法去除地表水中的锰及其机理研究[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2017.
- [10] HOCELLA M F, Jr, LOWER S K, MAURICE P A, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems [J]. Science, 2008,319:1631-1635.
- [11] 胡启明. 水热合成条件对锰锌铁氧体锰离子价态的影响 [D]. 长沙:中南大学, 2005.
- [12] 李小云,王丽萍. 氢氧化铝对重金属离子的吸附性能研究 [J]. 光谱实验室, 2010,27(2):408-412.
- [13] JACOB K T, KUMAR A, RAJITHA G, et al. Thermody-

- dynamic data for Mn_3O_4 , Mn_2O_3 and MnO_2 [J]. High Temperature Materials and Processes, 2012, 30: 459-472.
- [14] ZHANG W S, CHENG C Y, PRANOLO Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes [J]. Hydrometallurgy, 2010, 101: 58-63.
- [15] 万金保, 闫伟伟. 铁氧体沉淀法处理含锰废水的研究 [J]. 上海环境科学, 2007, 26(1): 31-33.
- [16] LE BOURRE B, NECULITA C M, COUDERT L, et al. Manganese removal processes and geochemical behavior in residues from passive treatment of mine drainage [J]. Chemosphere, 2020, 259: 127424.
- [17] 罗超, 陈小红. 运用铁氧体沉淀法处理含锰废水 [J]. 江西科学, 2006(5): 370-373.
- [18] 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: 468-487.
- [19] TEBO B M, BARGAR J R, CLEMENT B G, et al. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2004, 32: 287-328.
- [20] KIM S T, KANG J O, YUN S T, et al. Experimental studies of oxygen isotope fractionation between rhodochrosite ($MnCO_3$) and water at low temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 4400-4408.
- [21] WANG X M, LAN S, ZHU M Q, et al. The presence of ferrihydrite promotes abiotic formation of manganese (oxyhydr)oxides [J]. Soil Science Society of America Journal, 2015, 79(5): 1297-1305.
- [22] LAN S, WANG X M, XIANG Q J, et al. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 211: 79-96.
- [23] YU C, MEI Y, XUE Y H, et al. A novel approach for recovery of manganese from on-site manganese-bearing wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227: 675-682.
- [24] 马子川, 谢亚勃, 郑世钧. $Mn(OH)_2$ 空气氧化反应研究 [J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2000, 24(3): 353-355.
- [25] RODRIGUEZ-GALAN M, BAENA-MORENO F M, VAZQUEZ S, et al. Remediation of acid mine drainage [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17: 1529-1538.

(责任编辑 张淑艳)

(上接第 1601 页)

- [41] ZHAO R R, CHEN G W, LIU L, et al. Bacterial foraging facilitates aggregation of *Chlamydomonas microspira* in an organic carbon source-limited aquatic environment [J]. Environmental Pollution, 2020, 259: 113924.
- [42] LEE J, CHO D H, RAMANAN R, et al. Microalgae-associated bacteria play a key role in the flocculation of *Chlorella vulgaris* [J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 195-201.
- [43] LIU Y P, CHEN L, ZHANG N, et al. Plant-microbe communication enhances auxin biosynthesis by a root-associated bacterium *Bacillus amyloliquefaciens* SQR9 [J]. Molecular Plant-Microbe Interactions, 2016, 29(4): 324-330.
- [44] RIVAS M O, VARGAS P, RIQUELME C E. Interactions of *Botryococcus braunii* cultures with bacterial biofilms [J]. Microbial Ecology, 2010, 60(3): 628-635.
- [45] ANWAR M N, FAYYAZ A, SOHAIL N F, et al. CO_2 capture and storage: a way forward for sustainable environment [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 226: 131-144.
- [46] GAO K S, MCKINLEY K R. Use of macroalgae for marine biomass production and CO_2 remediation: a review [J]. Journal of Applied Phycology, 1994, 6: 45-60.
- [47] JOHNSON M R, MONTERO C I, CONNERS S B, et al. Population density-dependent regulation of exopolysaccharide formation in the hyperthermophilic bacterium *Thermotoga maritima* [J]. Molecular Microbiology, 2005, 55(3): 664-674.
- [48] MA X C, ZHOU W G, FU Z Q, et al. Effect of wastewater-borne bacteria on algal growth and nutrients removal in wastewater-based algae cultivation system [J]. Bioresource Technology, 2014, 167: 8-13.
- [49] LIU L, FAN H Y, LIU Y H, et al. Development of algae-bacteria granular consortia in photo-sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 64-71.
- [50] ADAV S S, LEE D J, SHOW K Y, et al. Aerobic granular sludge: recent advances [J]. Biotechnology Advances, 2008, 26: 411-423.
- [51] SARMA S J, TAY J H, CHU A. Finding knowledge gaps in aerobic granulation technology [J]. Trends in Biotechnology, 2017, 35: 66-78.
- [52] XIAO R, ZHENG Y. Overview of microalgal extracellular polymeric substances (EPS) and their applications [J]. Biotechnology Advances, 2016, 34: 1225-1244.
- [53] 陈何舟, 左胜鹏, 秦伯强, 等. 微囊藻聚集与迁移机制的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2019, 42(1): 142-149.

(责任编辑 张淑艳)