

尹双星, 李贵伟, 齐天天, 等. 粉末活性炭催化氯氧化法去除北方某大型水库水中锰[J]. 净水技术, 2026, 45(2): 73-80.

Yin S X, Li G W, Qi T T, et al. Catalytic chloride oxidation with PAC process for manganese removal in water of a large reservoir in northern China [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(2): 73-80.

粉末活性炭催化氯氧化法去除北方某大型水库水中锰

尹双星^{1,2}, 李贵伟², 齐天天³, 王海燕³, 张静³, 石宝友^{2,4}, 王化儒^{1,*}

(1. 华北水利水电大学环境与市政工程学院, 河南郑州 450045; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 北京市自来水集团有限责任公司技术研究院, 北京 100012; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 【目的】北方某大型水库监测到位于该水库的引水隧洞水体中锰(Mn)浓度出现季节性升高现象。【方法】为防止管网发生Mn致“黄水”,基于前期研发的粉末活性炭(PAC)催化氯(Cl₂)氧化去除Mn(II)方法,以Mn(II)质量浓度低于20 μg/L为去除目标,本文利用水库原水进行不同条件下的应急氧化除Mn(II)试验。【结果】在Mn(II)初始质量浓度为400 μg/L时,单独使用2 mg/L Cl₂或10 mg/L煤基PAC在120 min内对Mn(II)的去除率仅有2%左右。但当煤基或椰壳PAC结合Cl₂同时使用时,Mn(II)在200、400、800 μg/L等初始质量浓度下,通过不同浓度的PAC和Cl₂的投加搭配方案下,在60 min内,Mn(II)的最终去除率均能够达到95%以上,而且椰壳PAC除Mn(II)效果显著高于煤基PAC。【结论】在实际运用中,通过构建PAC催化Cl₂氧化Mn(II)反应体系,能够高效除Mn(II),此种方式作为水厂紧急处理手段是可行的。

关键词 水库 除Mn(II) 粉末活性炭(PAC) 催化 自由氯 Mn(II)氧化

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)02-0073-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.02.007

Catalytic Chloride Oxidation with PAC Process for Manganese Removal in Water of a Large Reservoir in Northern China

Yin Shuangxing^{1,2}, Li Guiwei², Qi Tiantian³, Wang Haiyan³, Zhang Jing³, Shi Baoyou^{2,4}, Wang Huaru^{1,*}

(1. Institute of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China;

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. Technology Research Institute of Beijing Water Supply Group Co., Ltd., Beijing 100012, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Objective] A large reservoir in northern China has detected a seasonal increase in the concentration of manganese(Mn) in the water of the diversion tunnel located in the reservoir. [Methods] In order to prevent the occurrence of Mn-induced “yellow water” in drinking water supply network, this paper used the reservoir raw water to carry out oxidative removal of Mn(II) experiments under different conditions, based on the previously developed powder activated carbon (PAC) catalyzed Mn(II) oxidation by chlorine(Cl₂). The ultimate removal target for Mn(II) was a mass concentration below 20 μg/L. [Results] The removal efficiency of Mn(II) by 2 mg/L Cl₂ or 10 mg/L coal-based PAC alone was only about 2% with an initial Mn(II) mass concentration of 400 μg/L within 20 min. However, when coal-based or coconut-shell PAC and Cl₂ were used at the same time with appropriate dosages, the final removal rate of Mn(II) could reach about 95% within 60 minutes under the initial mass concentration of 200, 400 and 800 μg/L by different PAC and Cl₂ dosages in the formulated dosing schemes, and the removal of Mn(II) in the system added with coconut-shell PAC was significantly higher than that with coal-based PAC. [Conclusion] In practical application, Mn(II) can be efficiently removed by using the PAC-

[收稿日期] 2024-06-25

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(52300123)

[作者简介] 尹双星(1997—),男,硕士研究生,研究方向为输配过程水质,E-mail:yshuangxing@163.com。

[通信作者] 王化儒(1983—),男,副教授,研究方向为流域生态环境保护与治理,E-mail:53222263@qq.com。

catalyzed Mn(II) oxidation by Cl₂. This method is feasible as a means of emergency treatment in water treatment plants.

Keywords reservoir Mn(II) removal powder activated carbon (PAC) catalysis free chlorine Mn(II) oxidation

锰(Mn)是自然界物质循环的重要元素,广泛分布于各种自然环境中,包括作为饮用水源的各种水体。但饮用水中的Mn会引起健康和感官问题,长期摄入高Mn水会对人体的神经系统产生不可逆的伤害。此外,未被水厂充分去除的残余微量Mn(II)进入给水管网后会经历进一步的氧化、沉积和再释放过程,导致自来水变色,形成“黄水”“黑水”^[1]。高效和深度去除Mn(II)对保障饮用水水质特别是龙头水水质非常必要。随着南水北调中线工程向北方地区某大型水库持续补水,监测到位于该水库的引水隧洞水体中Mn浓度季节性升高现象,该水库作为地区重要的饮用水源地,出现Mn升高问题被高度重视。根据以往研究,将Mn(II)质量浓度控制在20 μg/L以内对避免管网发生大规模“黄水”非常必要^[2]。

自然情况下,Mn(II)被溶解氧氧化是非常缓慢的,尽管这一过程可以被其他金属氧化物例如赤铁矿、绢云母和针铁矿加速氧化,但氧化时间仍长达几年^[3]。投加氧化剂对化学除Mn(II)至关重要,常用的强氧化剂有二氧化氯(ClO₂)、高锰酸钾(KMnO₄)、臭氧(O₃)、氯(Cl₂)等,但这些氧化方法去除Mn(II)各有优缺点。例如,KMnO₄能快速氧化水中的Mn(II),但因KMnO₄作为危化品存在一定的安全问题,其使用时常受到管控,而且具有投加量难以控制的缺点。现总结这些氧化剂的优缺点,如表1^[4-5]所示。

表1 常见氧化剂在氧化除Mn(II)中的优缺点^[4-5]

Tab. 1 Advantages and Disadvantages of Common Oxidants in Oxidation of Mn(II)^[4-5]

方法	优点	缺点
ClO ₂ 氧化Mn(II)	氧化反应迅速、不产生三卤甲烷	极易衰减(难以保存)、产生副产物亚氯酸盐
KMnO ₄ 氧化Mn(II)	氧化反应迅速	投加量难以控制、运行费用高
O ₃ 氧化Mn(II)	氧化反应迅速、改善沉降性能、可降低水的臭、味和色度	运行费用高、投加量难以控制、生成致癌物质(溴酸盐)
Cl ₂ 氧化Mn(II)	可利用现场消毒设施、投加简单、成本低	反应缓慢、消毒副产物复杂、接触时间长

Cl₂[以次氯酸钠(NaClO)形式添加]作为最常见氧化剂和消毒剂,由于其成本低、操作简易和安全性高,通常用于预氧化和消毒过程中,但单独使用Cl₂对Mn(II)的去除效果不佳,根据现有的相关研究^[6-8],处理高Mn(II)水质采用Cl₂结合粉末活性炭(PAC)的方式能通过构建PAC催化氧化体系高效去除Mn(II)。但是,这种除Mn(II)方法对水库实际原水Mn(II)的去除效果还未得到验证。此外,如何在水库原水水质条件下,通过优化药剂投加剂量来达到20 μg/L的控制目标,也关系到本方法的实际应用效果。文章利用水库原水探究在不同Mn(II)浓度背景下PAC催化氯氧化除Mn(II)的应用效果,以总结水厂应对原水Mn(II)浓度升高的应对措施,从而保障地区供水安全。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水均采用水库地表原水进行试验,原水的水质指标如表2所示。PAC选取煤基炭和椰壳炭2种试验材料,煤基PAC由北方某自来水公司提供,椰壳PAC由平顶山市绿之原活性炭有限公司提供。将2种PAC用超纯水洗涤至中性,然后于干燥箱在温度为60℃时烘干,配制成1 g/L的悬浊液;将分析纯无水硫酸锰(MnSO₄)溶解在含有1%浓硝酸(HNO₃)的超纯水中以制备成1 g/L的Mn(II)储备液;NaClO溶解在超纯水中用于制备2 g/L(以Cl₂计)的游离氯储备液;使用聚合氯化铝配制成10 g/L的混凝储备液;氢氧化钠(NaOH)(0.1 mol/L)和盐酸(HCl)(0.1 mol/L)用于调节pH;原水pH值为7.8左右,试验过程中将反应体系pH值控制为7.7±0.1以模拟原水常见pH值;本研究中所有储备溶液均由电阻率>18.2 MΩ·cm的超纯水制备。

1.2 试验设计

为了模拟浓度高于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定的饮用水中Mn的限值(0.1 mg/L),投加Mn(II)储备溶液配制初始质量浓度为200、400、800 μg/L,分别进行氧化去除Mn(II)试验。为研究PAC和Cl₂投加剂量对Mn(II)的去除效果,试验中PAC和Cl₂的投加采用不同浓度搭配。Cl₂的质量浓度采用1、2、4 mg/L;PAC的投加质

表 2 试验使用的原水水质指标

Tab. 2 Raw Water Quality Indices in Experiment

指标	数值
色度(铂钴比色法)	<15
浑浊度/NTU	0.12~0.24
pH 值	7.87
溶解性有机碳(DOC)/(mg·L ⁻¹)	6.16
溶解氧/(mg·L ⁻¹)	8.15
氧化还原电位/mV	184.5
电导率/(μS·cm ⁻¹)	198.2
Fe/(mg·L ⁻¹)	0.028
Mn/(mg·L ⁻¹)	0.027
Zn/(mg·L ⁻¹)	0.089
Cu/(mg·L ⁻¹)	0.056
Al/(mg·L ⁻¹)	0.009

量浓度采用 10、20 mg/L 和 30 mg/L 的梯度。将配制好的 Mn(II) 储备液以及 NaClO(以 Cl₂ 计) 储备液先后添加到 500 mL 的玻璃烧杯中, 最终达到试验目标浓度。

试验时间模拟水厂水力停留时间为 60 min, 添加 Mn(II) 储备液后立即取样, 以便确定 Mn(II) 初始浓度, 投加 Cl₂ 以启动 Mn(II) 氧化反应。取样时间设定为 1、5、10、30、60 min。定时取样 8 mL 水样至 15 mL 离心管中并立即用 0.22 μm 的针型过滤器过滤, 将收集的样品溶液使用 HNO₃ 酸化使样品含有 1% 的 HNO₃, 用于保持溶解态 Mn(II) 以便上机分析测试; 本试验中的烧杯反应器均在磁力搅拌器上进行均匀搅拌, 转速为 400 r/min, 本文中所有试验均在室温为 (24±1) °C、溶解氧质量浓度为 (8.5±0.5) mg/L 稳定的情况下进行^[6]。为避免局部 pH 或 Cl₂ 浓度过高, 调节 pH 均在快速搅拌条件下进行。所有试验均设置 2 份, 结果以平行试验结果平均值和标准差形式展现。

1.3 分析方法

采用全自动比表面及孔隙度分析仪 BET (micromeritics ASAP2460 USA) 对 2 种 PAC 进行表征; 利用 Boehm 滴定法对 PAC 的表面官能团进行定量表征; 通过电感耦合等离子体质谱法 (thermo iCAP Q ICP-MS) 测定溶液中的 Mn(II) 浓度, 该仪器的检测限为 0.1 μg/L; 使用 N,N-二乙基-对苯二胺 (DPD) 分光光度法和哈希便携式单参数比色计测量溶液中游离氯, 为了消除铁等颗粒物对 DPD 测量法的影响, 在测量游离氯浓度前将样品用 0.22 μm 的针型过滤器过滤^[6]; 用 pH 计 (mettler toledo, fiveeasy plus) 测量 pH, 试验整个过程, pH 计将一直

在烧杯中监测; 通过 TOC-VCPH 分析仪 (shimadzu, Japan) 测量 DOC 浓度; 使用多参数水质分析仪 (HACH HQ 40D) 测量水库原水溶液的溶解氧浓度和电导率; 根据《水和废水监测分析方法》(第 4 版), 使用铂钴比色法测量悬浊液的色度; 使用浊度计 (HACH 2100Q) 测量悬浊液的浑浊度。

2 结果与讨论

2.1 PAC 的表征结果

本次试验选取煤基和椰壳等 2 种 PAC 进行对比试验。PAC 的基本表征结果如表 3 所示。从 BET 表征结果可以看出, 2 种 PAC 比表面积存在较大差异, 尤其是外比表面积的差异较为显著, 而 2 种 PAC 的微孔内比表面积较为接近, 从数据可以看出椰壳 PAC 的孔结构丰度要远高于煤基 PAC。从官能团来看, 椰壳 PAC 的官能团总含量优于煤基 PAC。根据现有研究, 官能团可能是决定催化效果的关键因素, PAC 表面的官能团对 Mn(II) 具有一定的络合能力, 尤其是羧基、内酯基、酚羟基等极性基团。根据前期研究^[6], 吸附过程官能团可能对 Mn(II) 的氧化过程起到有利的促进作用。

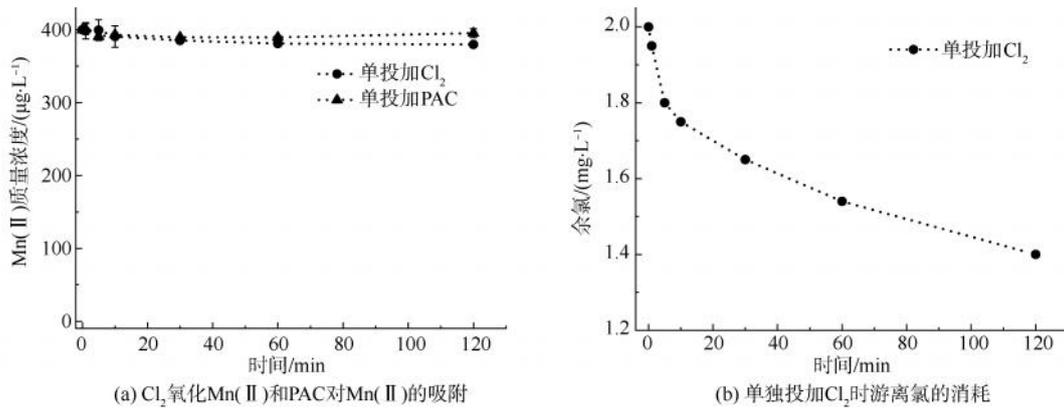
表 3 煤基与椰壳 PAC 的基本表征对比

Tab. 3 Comparison of Basic Characterizations of Coal-Based and Coconut-Shell PAC

项目	煤基 PAC	椰壳 PAC
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	790.8	1455.7
微孔内比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	766.6	802.5
外比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	24.1	653.2
平均孔径/nm	2.36	3.96
羧基/(mmol·g ⁻¹)	0.266	0.281
内酯基/(mmol·g ⁻¹)	0.234	1.031
酚羟基/(mmol·g ⁻¹)	0.430	0.313
总酸性基团/(mmol·g ⁻¹)	0.930	1.626

2.2 单独投加 Cl₂ 或 PAC 的除 Mn(II) 效果

为探究 Cl₂ 单独存在时氧化 Mn(II) 的情况, 设计 Cl₂ 氧化试验, 试验时间设定为 120 min, Cl₂ 的投加质量浓度为 2 mg/L。由图 1 可知, 对于初始质量浓度为 400 μg/L 的 Mn(II), 单纯使用 Cl₂ 氧化 Mn(II) 的效果甚微, 120 min 后的去除率仅有 2% 左右, 这与之前的研究^[6] 结果相符合。由于 Cl₂ 的氧化性相较于 KMnO₄、O₃ 等相对较弱, Mn(II) 与 Cl₂ 反应缓慢, Cl₂ 对 Mn(II) 的氧化效率非常低。



注: Cl_2 初始质量浓度为 2 mg/L, PAC 初始质量浓度为 10 mg/L, pH 值为 7.7 ± 0.1 , 溶解氧质量浓度为 (8.5 ± 0.5) mg/L。

图 1 Cl_2 氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 和 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附以及游离氯的消耗

Fig. 1 Cl_2 Oxidation of $\text{Mn}(\text{II})$ and Adsorption of $\text{Mn}(\text{II})$ by PAC and Consumption of Free Chlorine

原水中含有有机物,有机物能够消耗部分游离氯,以及游离氯会随时间衰减,最终剩余游离氯质量浓度为 1.4 mg/L。

同样的试验条件下,对于初始质量浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 的 $\text{Mn}(\text{II})$,单独添加质量浓度为 10 mg/L 的煤基 PAC,探究 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附去除情况。结果表明,单纯依靠 PAC 吸附除 $\text{Mn}(\text{II})$ 也很难达到理想水平,吸附基本发生在前 20 min,去除率仅有 2% 左右。

以上结果表明,单独添加 Cl_2 以及单独添加 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除能力微乎其微。可能是原水中 DOC 消耗了 Cl_2 以及降低了 PAC 的吸附量,所以单纯依靠氧化或 PAC 吸附难以达到理想的 $\text{Mn}(\text{II})$ 去除效果^[6,9]。

2.3 Cl_2 和 PAC 浓度对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除效果影响

根据之前学者^[6]的研究,椰壳 PAC 的处理效果优于煤基 PAC,本次试验进行煤基与椰壳 PAC 的处理效果对比,探究二者催化 Cl_2 氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的效果差异,水厂的理想去除目标是 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度低于 20 $\mu\text{g/L}$ 。

在 $\text{Mn}(\text{II})$ 初始质量浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 的试验条件下,通过煤基 PAC 和椰壳 PAC 与 Cl_2 的结合对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的催化氧化效果对比,探究最佳的去除效果。在煤基 PAC 或椰壳 PAC 结合 Cl_2 的共同作用下,对溶液中残留 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的影响遵循一级动力学,如式(1)。

$$-d[C_{\text{Mn}(\text{II})}]/dt = k_{\text{Mn}(\text{II})} \quad (1)$$

其中: $C_{\text{Mn}(\text{II})}$ —— $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

t —— 反应时间, min;

$k_{\text{Mn}(\text{II})}$ —— 反应速率系数, min^{-1} 。

如图 2 所示,所有反应体系都具有较好的相关性,决定系数 (R^2) 均能达到 0.95 以上^[10]。 k 能定量反映不同处理体系中 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化去除速率差异。

由图 2 可知,在 1 mg/L Cl_2 搭配 10 mg/L PAC 的条件下,只有椰壳 PAC 的投加能在 1 h 反应时间内将 $\text{Mn}(\text{II})$ 去除至 20 $\mu\text{g/L}$ 以下,去除率达到 99%;而煤基 PAC 的去除率仅有 44%,残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度为 220 $\mu\text{g/L}$ 左右,二者的反应速率相差 7 倍左右。同样,在 2 mg/L Cl_2 搭配 10 mg/L PAC 的条件下,煤基 PAC 的处理效果也不理想,60 min 的 $\text{Mn}(\text{II})$ 去除率为 75%,残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度为 90 $\mu\text{g/L}$ 左右,距离去除目标还有差距,同时椰壳 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 去除效果在 10 min 时就已经达标,去除率为 99%,从反应速率来看,煤基与椰壳 PAC 相差 10 倍有余,也很好地解释了 2 种 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 催化氧化作用的巨大差异性。

4 mg/L Cl_2 搭配 10 mg/L PAC 的条件下,2 种 PAC 的除 $\text{Mn}(\text{II})$ 能力均能达到去除目标,煤基 PAC 在 60 min 的反应时间去去除率达到 95%,残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 左右,但过量的 Cl_2 投加量会导致消毒副产物增加,不利于水质安全,椰壳 PAC 在 5 min 的反应时间内,就已经达到 99%,最终残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 的质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 左右,从试验结果来看,椰壳 PAC 的投加是过量的。扩大试验探究发现,2 mg/L Cl_2 搭配 20 mg/L PAC 的条件下,煤基

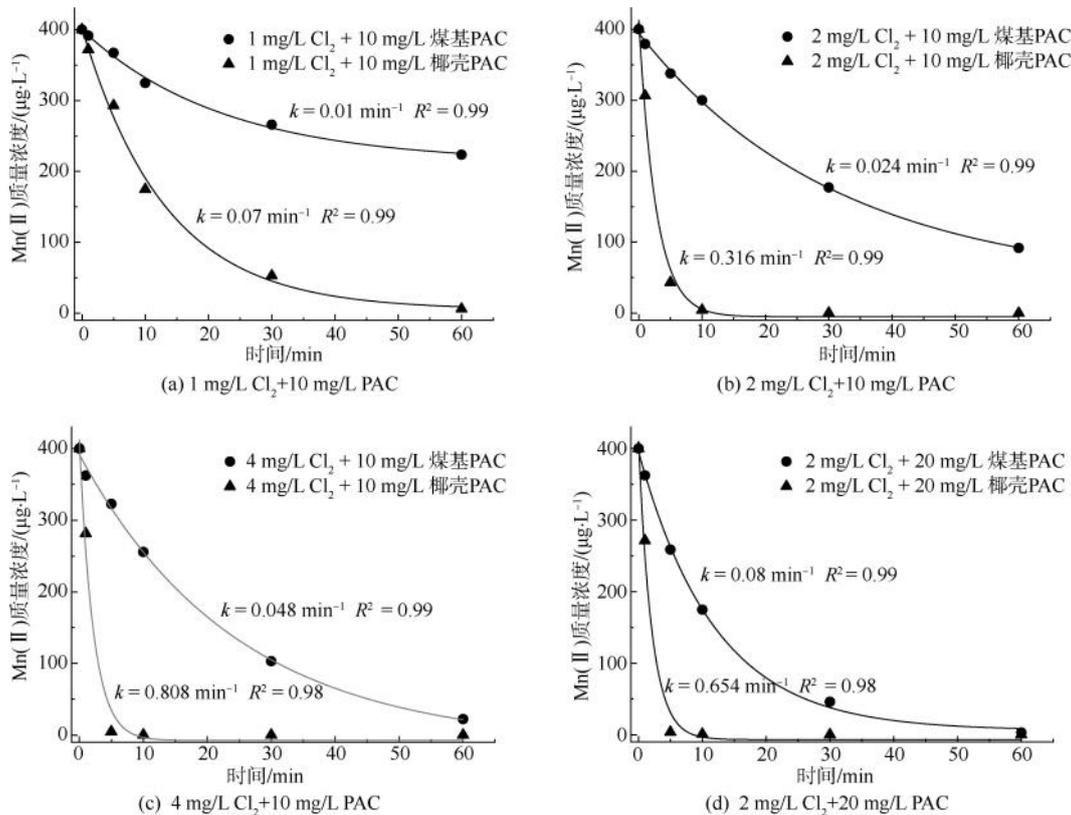


图2 不同浓度的 Cl_2 和 PAC 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的催化氧化

Fig. 2 Catalytic Oxidation of $\text{Mn}(\text{II})$ by Different Concentrations of Cl_2 and PAC

PAC 反应体系在 60 min 的反应时间去率达到 99%, 达到理想水平, 最终残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度低于 $20 \mu\text{g/L}$ 。同样, 椰壳 PAC 反应体系中 $\text{Mn}(\text{II})$ 在 5 min 左右的去除率达到 99%, 从结果来看, 存在椰壳 PAC 投加过量的情况。在原水中还可能存在其他金属离子或者污染物, 为了能够将 PAC 作用发挥到最大, 适当增加 PAC 投加量能够同时较好地控制原水中的其他污染物。根据试验结果猜测, 2 种 PAC 的催化效果差异可能与其内部微孔结构也有一定的关系。

对试验结果进行分析, 在 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度为 $400 \mu\text{g/L}$ 的情况下, 单独增加 Cl_2 投加量会明显提升对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除能力, 但过量的 Cl_2 导致消毒副产物的产生是难以避免的, 对水质安全造成新的挑战, 而增加 PAC 的投加量就很好地避免了产生过多消毒副产物的问题。从结果来看, Cl_2 投加量增加 1 倍时, 煤基 PAC 的去除速率仅增加 1 倍左右, 椰壳 PAC 的去除速率增加 1.5 倍左右。但当 PAC 的投加量增加 1 倍时, 煤基 PAC 的去除速率能够提升 3

倍有余, 效果更为明显, 而椰壳 PAC 的去除速率提升 1 倍左右。所以对于煤基 PAC 来说, 相较于提高 Cl_2 浓度, 提升煤基 PAC 浓度能更有效提高氧化去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 的效率; 而对于椰壳 PAC 来说, 椰壳催化效率本身就较为优越, 提高 Cl_2 浓度对去除速率的影响较优于提高 PAC 的投加量。如图 3 所示, 椰壳 PAC 对游离氯的消耗速率要高于煤基 PAC, 表明椰壳 PAC 催化 Cl_2 氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的效果更加强烈, 这与试验结果吻合。

综上, 通过对比不同配比的吸附氧化体系可以得出, 针对 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度在 $400 \mu\text{g/L}$ 左右的情况下, 最佳的去除条件: 2 mg/L Cl_2 搭配 20 mg/L 煤基 PAC 或者 2 mg/L Cl_2 搭配 10 mg/L 椰壳 PAC。在此条件下, 60 min 时 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除率为 99%, 残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 的质量浓度均在 $20 \mu\text{g/L}$ 以内。

2.4 应对不同 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的药剂投加参数

为了更好地应对 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度升高所带来的水质安全风险, 设计 $\text{Mn}(\text{II})$ 试验浓度为低质量浓度 ($200 \mu\text{g/L}$) 和高质量浓度 ($800 \mu\text{g/L}$) 模拟天然水

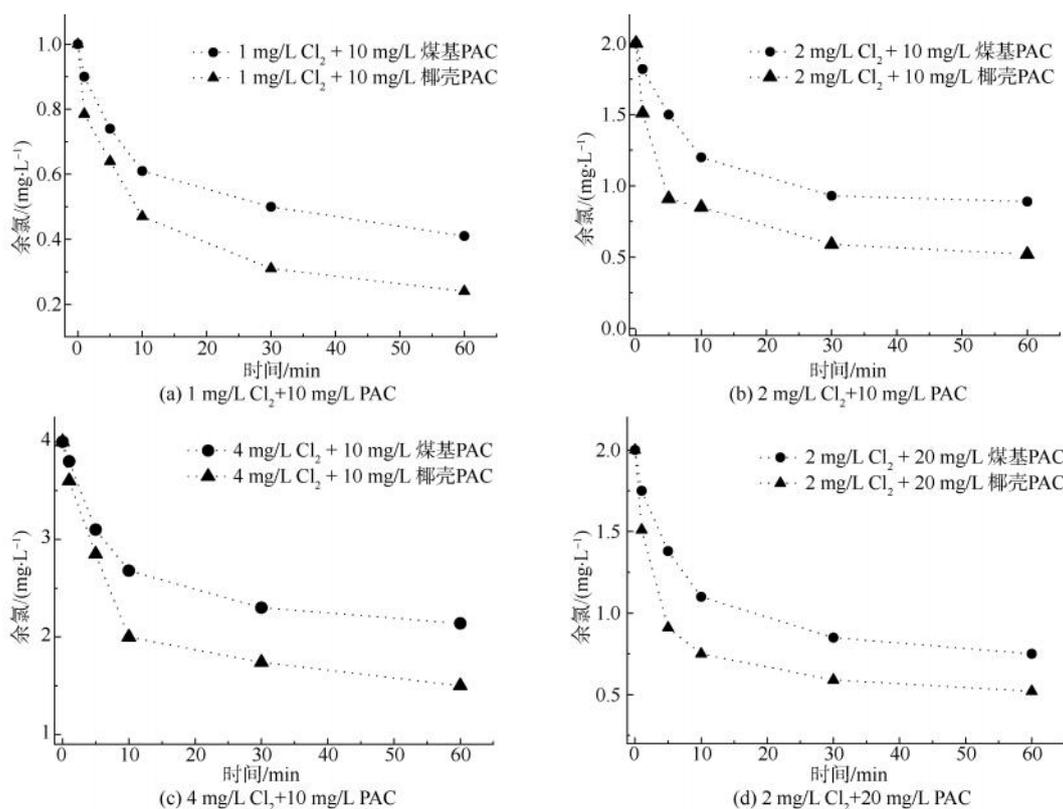


图3 不同浓度的 Cl₂ 和 PAC 去除 Mn(II) 过程中游离氯消耗量

Fig. 3 Free Chlorine Consumption in Different Concentrations of Cl₂ and PAC for Mn(II) Removal

中 Mn(II) 浓度的波动范围,并探究药剂投加方案以获得最佳处理效果。

由图 1 可知,原水中 DOC 对 Cl₂ 有消耗,Cl₂ 投加量过少则无法保障对 Mn(II) 的氧化,过多则会产生更多的消毒副产物,所以 Cl₂ 的投加质量浓度统一设定为 2 mg/L。

如图 4 所示,初始 Mn(II) 质量浓度在 200 μg/L

的情况下,2 mg/L Cl₂ 搭配 10 mg/L 煤基 PAC 在 30 min 时就已经达到理想处理效果,去除率接近于 90%,在 60 min 就已经达到 99%,残余 Mn(II) 质量浓度均在 3 μg/L 左右;2 mg/L Cl₂ 搭配 5 mg/L 椰壳 PAC 时,在 10 min 的时候就已经达到 99%,60 min 的反应时间后几乎没有残余 Mn(II)。

对于高浓度情况,即 Mn(II) 质量浓度为

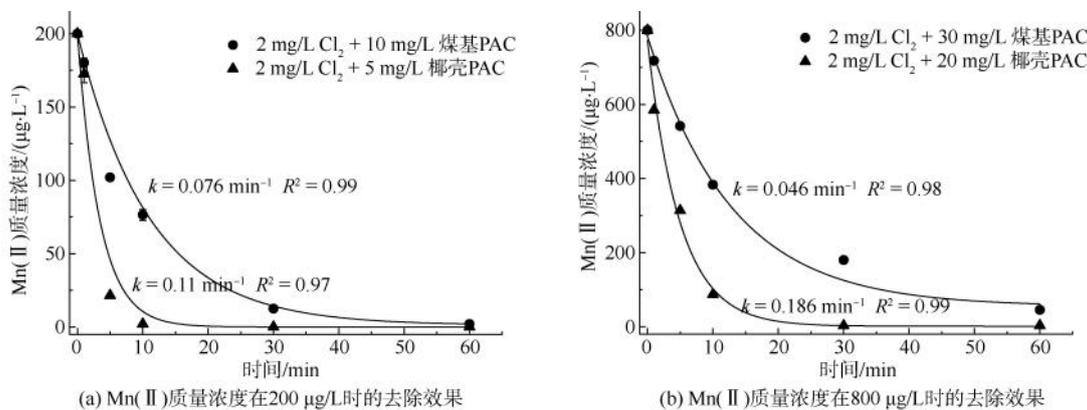


图4 PAC 催化 Cl₂ 氧化对质量浓度为 200、800 μg/L 的 Mn(II) 的去除效果

Fig. 4 Effect of Cl₂ Oxidation Catalyzed by PAC on Removal of Mn(II) Mass Concentrations at 200 μg/L and 800 μg/L

800 $\mu\text{g/L}$ 的情况下, 设定去除目标为残余 Mn(II) 质量浓度低于 50 $\mu\text{g/L}$ 。2 mg/L Cl_2 搭配 30 mg/L 煤基 PAC 的处理能力在 60 min 时达到 95% 左右, 残余 Mn(II) 质量浓度为 45 $\mu\text{g/L}$, 处理效果满足去除要求; 2 mg/L Cl_2 搭配 20 mg/L 椰壳 PAC 在 Mn(II) 质量浓度为 800 $\mu\text{g/L}$ 的情况下, 10 min 时 Mn(II) 的去除率就已接近 95%, 60 min 的处理效果满足处理预期, 去除率达到 99%, 最终残余 Mn(II) 质量浓度为 4 $\mu\text{g/L}$ 左右。

综上, 模拟原水 Mn(II) 质量浓度在最高 800 $\mu\text{g/L}$ 的情况下, 探究出最佳处理试验条件, 结果如表 4 所示。 Mn(II) 质量浓度在 200 $\mu\text{g/L}$ 时,

建议使用 2 mg/L 的 Cl_2 搭配 10 mg/L 煤基 PAC 或 5 mg/L 椰壳 PAC, 能够很好地应对 Mn(II) 升高问题。当 Mn(II) 质量浓度在 400 $\mu\text{g/L}$ 时, 建议使用 2 mg/L 的 Cl_2 搭配 20 mg/L 煤基 PAC 或 10 mg/L 椰壳 PAC; 当 Mn(II) 在高质量浓度 (800 $\mu\text{g/L}$) 时, 建议使用 2 mg/L 的 Cl_2 搭配 30 mg/L 煤基 PAC 或 20 mg/L 椰壳 PAC。

在水厂实际运用中, PAC 选型对高效去除 Mn(II) 也非常重要, 实际应用中可以先选不同的 PAC 进行预试验, 最终选择具有强催化能力的 PAC 应用于氧化去除 Mn(II) , 作为指导水厂应对高 Mn(II) 水源的紧急处理手段是可操作的^[11-13]。

表 4 应对不同 Mn(II) 浓度的最佳搭配方式

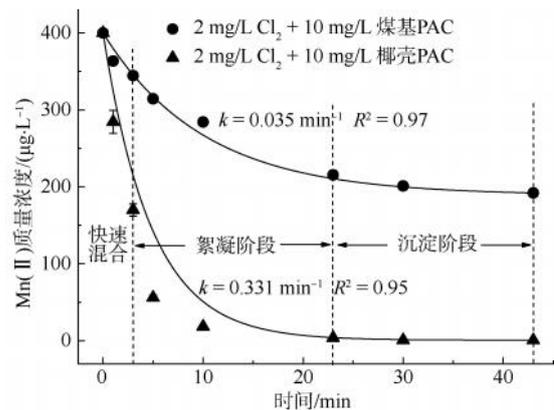
Tab. 4 Optimum Combination with Different Mn(II) Concentrations

Mn(II) 质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	建议采取方式		60 min 去除 Mn(II) 效率
	Cl_2 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	PAC	
0~200	2	10 mg/L 煤基 PAC 或 5 mg/L 椰壳 PAC	煤基 PAC (99%); 椰壳 PAC (99%)
200~400	2	20 mg/L 煤基 PAC 或 10 mg/L 椰壳 PAC	煤基 PAC (99%); 椰壳 PAC (99%)
400~800	2	30 mg/L 煤基 PAC 或 20 mg/L 椰壳 PAC	煤基 PAC (95%); 椰壳 PAC (99%)

2.5 混凝过程对除 Mn(II) 的影响

在实际水厂的运行过程中, 会投加不同浓度的混凝剂以应对复杂的水质环境。混凝剂的应用可能会影响 PAC 催化 Cl_2 氧化 Mn(II) 的效率。所以现通过模拟水厂在投加 5 mg/L 的聚合氯化铝条件下, 利用 10 mg/L 煤基 PAC 加上 2 mg/L 的 Cl_2 去除 Mn(II) , 其他条件不变。混凝反应的第一阶段为快速混合阶段, 设置转速为 200 r/min, 时间为 3 min; 第二阶段为絮凝阶段, 设置转速为 50 r/min, 时间为 20 min; 第三阶段为静止沉淀, 时间为 20 min。

结果如图 5 所示。在 23 min 的混凝去除过程中, 去除 Mn(II) 速率明显提升。同等条件下, 在不添加混凝剂时去除 Mn(II) 速率为 0.024 min^{-1} , 添加混凝剂后除 Mn(II) 速率提高 50% 左右。椰壳 PAC 在混凝的条件下, 除 Mn(II) 速率略微提升。由于椰壳 PAC 的催化速率较快, 在前期的搅拌混凝阶段 10 min 内就已将 Mn(II) 质量浓度控制在 20 $\mu\text{g/L}$ 以下。由结果得知, 在添加混凝剂的作用下, Mn(II) 的衰减加快, 可能是由于在絮凝过程中对 Mn(II) 的富集作用加强。这对于水厂在实际运行中能够更好地控制出水 Mn(II) 浓度, 可根据水厂具体条件进行药剂投加量的调控。



注: Cl_2 的初始质量浓度为 2 mg/L, PAC 初始质量浓度为 10 mg/L, 聚合氯化铝初始质量浓度为 5 mg/L。

图 5 Cl_2 搭配煤基和椰壳 PAC 在混凝剂聚合氯化铝的作用下对去除 Mn(II) 效果的影响

Fig. 5 Effect of Chlorine Combined with Coal-Based and Coconut-Shell PAC in Presence of Coagulant PAC on Mn(II) Removal

3 结论

(1) 针对原水中 Mn(II) 浓度升高情况, 单独使用 Cl_2 或者 PAC 对于 Mn(II) 的去除基本没有效果, Cl_2 很难氧化 Mn(II) , 同样 Mn(II) 也很难被 PAC 吸附, 二者 120 min 的最终去除率仅有 2% 左右。

(2)为了去除初始质量浓度 200、400、800 $\mu\text{g/L}$ 的 $\text{Mn}(\text{II})$,通过搭配不同质量浓度的 PAC (5 ~ 30 mg/L) 和 Cl_2 (2 mg/L), 60 min 反应时间的去除率均可达到 95% 以上,残余 $\text{Mn}(\text{II})$ 质量浓度均可控制在 20 $\mu\text{g/L}$ 以下,且椰壳 PAC 的去除效果显著高于煤基 PAC。水厂在实际运行中可以作为参考,当出现超高浓度时, Cl_2 和 PAC 的投加量可适当提高。

(3)根据动力学拟合得出的反应速率来看,对于催化能力强的椰壳 PAC,相较于提高 PAC 投量,提高 Cl_2 浓度对提升除 $\text{Mn}(\text{II})$ 效果较为明显,这可能与该体系中较快的 Cl_2 消耗速率有关;相反,对于煤基 PAC 来说,提升 PAC 投量比增加 Cl_2 投量对去除速率的影响更加明显。其次,混凝剂的使用也能够影响 PAC 的催化效果,在一定程度上提升了去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 速率。

(4)PAC 催化 Cl_2 氧化除 $\text{Mn}(\text{II})$ 法能有效、快速去除原水中的 $\text{Mn}(\text{II})$;在实际使用中,应综合考虑除 $\text{Mn}(\text{II})$ 效果、消毒副产物、成本等问题。同时,PAC 选型对高效去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 也非常重要,应用中可以选不同的 PAC 进行预试验,最终选择具有强催化能力的 PAC 应用于催化 Cl_2 氧化除 $\text{Mn}(\text{II})$ 。

参考文献

- [1] Tobiason J E, Bazilio A, Goodwill J, et al. Manganese removal from drinking water sources [J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2(3): 168-177.
- [2] Li G W, Ma X, Chen R Y, et al. Field studies of manganese deposition and release in drinking water distribution systems: Insight into deposit control [J]. *Water Research*, 2019, 163: 114897. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114897.
- [3] Morgan J J. Kinetics of reaction between O_2 and $\text{Mn}(\text{II})$ species in aqueous solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 35-48.
- [4] 吴雪军,李益飞,许秋海,等. 二氧化氯除锰技术在某县城地表水厂改造中的应用 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(10): 71-76.
- Wu X J, Li Y F, Xu Q H, et al. Application of manganese removal in surface water by chlorine dioxide in the reform of a county waterworks [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(10): 71-76.
- [5] 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.
- [6] Li G W, Hao H T, Zhuang Y, et al. Powdered activated carbon enhanced manganese (II) removal by chlorine oxidation [J]. *Water Research*, 2019, 156: 287-296. DOI:
- [7] Li G W, Chen R Y, Ma X, et al. Critical factors affecting the level of dissolved manganese in different raw water and its removal at water treatment plants [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(10): 2259-2268.
- [8] Pan C, Troyer L D, Liao P, et al. Effect of humic acid on the removal of chromium (VI) and the production of solids in iron electrocoagulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6308-6318.
- [9] Cheng X X, Hou C S, Li P J, et al. The role of PAC adsorption-catalytic oxidation in the ultrafiltration performance for treating natural water: Efficiency improvement, fouling mitigation and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131561. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131561.
- [10] Sureau S, Poquillon D, Monceau D. Numerical simulation of cyclic oxidation kinetics with automatic fitting of experimental data [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(3): 233-236.
- [11] 张晓健,林朋飞,陈超,等. 自来水厂应急除锰净水技术研究 [J]. *给水排水*, 2013, 39(12): 27-31.
- Zhang X J, Lin P F, Chen C, et al. Study on emergency manganese removal technologies for water treatment plant [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, 39(12): 27-31.
- [12] Chen Q, Li G W, Lu Z L, et al. Efficient $\text{Mn}(\text{II})$ removal by biological granular activated carbon filtration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131877. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131877.
- [13] 徐洪福,李贵伟,金俊伟,等. 南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 5-9.
- Xu H F, Li G W, Jin J W, et al. Mechanism and control of yellow water event in drinking water distribution system in a southern city of China [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(5): 5-9.