

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.004

含氯预氧化剂与碳材料联用去除饮用水中高浓度锰

刘 昭^{1,2}, 徐向前^{1,2}, 王思斌^{1,2}, 文 刚^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 将三种含氯预氧化剂——氯(Cl_2)、氯胺(NH_2Cl)和二氧化氯(ClO_2)与粉末活性炭(PAC)、碳纳米管(CNT)两种碳材料联合,考察去除饮用水中高浓度锰的效果与机理,并探究有效氧化体系在不同初始锰离子浓度及实际水条件下的除锰效果。结果表明:只有氯与碳材料的联用体系表现出了催化氧化能力,PAC比CNT具有更好的催化效果,4 mg/L Cl_2 联合10 mg/L PAC或CNT分别反应10 min和50 min时, $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度可达到饮用水标准;氯胺、二氧化氯与碳材料组合均没有表现出催化氧化作用。碳材料通过吸附络合及导电作用加速了电子转移,且其表面形成的具有自催化作用的 MnO_2 涂层进一步加速了 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化。实际水条件下,有效氧化体系中氯与PAC联用体系由于其他阳离子以及有机物竞争吸附位点和氧化剂从而减慢了氧化速率;而单独二氧化氯在实际水与去离子水中的氧化效果差异不大。实际应用中,通过在水厂进水中同时投加氯和PAC可以长效去除原水中高浓度的锰,而单独投加适宜剂量的二氧化氯也是一种快速控制高浓度锰的策略,两种有效氧化体系可为含锰原水的处理提供技术方法。

关键词: 给水处理; 除锰; 含氯预氧化剂; 碳材料

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0019-07

Combination of Chlorine-containing Pre-oxidants and Carbon Materials to Remove High Concentration of Manganese from Drinking Water Source: Synergistic Effect and Mechanism

LIU Zhao^{1,2}, XU Xiang-qian^{1,2}, WANG Si-bin^{1,2}, WEN Gang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology <MOE>, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Three kinds of chlorine-containing pre-oxidants, chlorine (Cl_2), chloramine (NH_2Cl) and chlorine dioxide (ClO_2) and two kinds of carbon materials, namely powdered activated carbon (PAC) and carbon nanotubes (CNT), were combined to study the effect and mechanism of removing high concentration of manganese from drinking water, and explore the manganese removal effect of effective oxidation system under different initial concentrations of manganese ions and actual water conditions. The results showed that only the combined system of chlorine and carbon materials had catalytic oxidation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978557); 陕西省重点产业创新链项目(2020ZDLSF06-05); 陕西省杰出青年科学基金资助项目(2018JC-026); 陕西高校青年创新团队项目
通信作者: 文刚 E-mail: hitwengang@163.com

ability and PAC showed better catalytic effect than CNT. The removal efficiency of Mn(II) could meet drinking water standards with 4 mg/L Cl_2 combined 10 mg/L PAC or CNT reaction respectively for 10 minutes and 50 minutes. Various combinations of chloramine, chlorine dioxide and carbon materials did not show catalytic oxidation effect. Carbon materials accelerated electron transfer through adsorption, complexation and conduction, and the autocatalytic MnO_2 coating formed on the surface further accelerated the oxidation of Mn(II) . Under actual water conditions, the oxidation rate of Mn(II) by chlorine combined with PAC in the effective oxidation system was slowed down due to other cations and organics' competing for adsorption sites and oxidants. However, the removal efficiency of Mn(II) by chlorine dioxide alone showed no difference in oxidation efficiency between actual water and deionized water. In practical, the high concentration of manganese in the raw water could be effectively removed for a relative long reaction time by adding chlorine and PAC to the inlet water of the water treatment plant, while the appropriate dose of chlorine dioxide alone was an effective control strategy for the high concentration of manganese. The two effective oxidation systems provide a technical method for the treatment of manganese-containing raw water.

Key words: water treatment; manganese removal; chlorine-containing pre-oxidant; carbon material

尽管锰是人体必需的微量元素之一,但供水系统中存在过量的锰可能会导致美观、生产和健康等方面的问题^[1-2]。水源水库在夏秋季由于热分层的存在,导致水库底部溶解氧降低,底泥中的锰经过还原释放到水中,存在季节性污染的问题。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定了饮用水中锰含量的标准限值为 0.1 mg/L。

从液体中直接去除可溶性锰离子比分离出颗粒状锰氧化物要困难得多^[3]。在常见的环境 pH 和氧化还原电位条件下,在均相系统中 O_2 氧化 Mn(II) 转化为 Mn(III/IV) 氧化物尽管在热力学上是有利的,但在动力学上非常缓慢^[4]。在沉淀和过滤之前进行氧化是将可溶性锰离子转化为锰氧化物的典型方法^[5]。常见的预氧化剂包括:氯、二氧化氯、高锰酸钾和臭氧。其中高锰酸钾和臭氧具有很强的氧化能力,但高锰酸钾过量使用会使水厂出水变色,而臭氧需现场制备且成本较高。目前,自来水厂大多采用氯或者二氧化氯进行预氧化,是否存在高效快速的氧化锰的方法值得深入研究。

目前关于将不同氧化能力的含氯氧化剂与碳材料联用除锰的研究报道较少。Li 等^[6]仅报道在低浓度 Mn(II) 情况下氯与 PAC 的联用效果,二氧化氯与碳材料联用体系多集中于降解有机物领域^[7-9]。含氯氧化剂与碳材料的联用体系在高浓度 Mn(II) 条件下的氧化情况并不清楚,同时有效氧化

体系在实际水中的氧化效果也有待研究。

为此,将两种碳材料(PAC 与 CNT)与三种含氯氧化剂(氯胺、氯与二氧化氯)组合,探究不同联用体系对 Mn(II) 的氧化效果与机理,考察初始 Mn(II) 浓度对有效氧化体系的影响以及在实际水条件下的氧化情况,以期在实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

表 1 列出了 PAC 与 CNT 这两种碳材料的一般特性。将 PAC 与 CNT 制备成悬浮液。除碳材料以外,实验中所使用的其他试剂均为分析级以上。除特别注明外,所有溶液均使用去离子水配制。以 MnCl_2 为原料制备浓度为 0.4 g/L 的 Mn(II) 储备液,用次氯酸钠(NaClO)制备氯原液,氯胺、二氧化氯的制备方法详见参考文献[10]和[11]。

表 1 PAC 与 CNT 的特性

Tab. 1 Characteristics of PAC and CNT

参 数	PAC	CNT
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	33.98	70.08
总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.04	0.23
酸性基团/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	922	288
碱性基团/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	381	203

1.2 实验方案

1.2.1 Mn(II) 吸附实验

实验开始时在 Mn(II) 溶液中加入一定量的碳

材料悬浮液,用磁力搅拌器在 200 r/min 下搅拌 60 min,达到吸附平衡。其他实验条件包括:pH 值 = 7.5 ± 0.1 , NaNO_3 和 NaHCO_3 浓度均为 0.5 mmol/L, $T = (22 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。通过测量过滤溶液中的游离 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度来定量 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附量。

1.2.2 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化实验

所有 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化实验均在敞开的玻璃烧杯中进行,添加 NaNO_3 和 NaHCO_3 以提供合适的离子强度防止实验中 pH 值的显著变化。首先将 $\text{Mn}(\text{II})$ 储备溶液加入到缓冲溶液中,之后加入氯、氯胺或二氧化氯储备溶液引发反应。在 PAC 或 CNT 存在时,氧化剂与碳材料同时加入。全程采用磁力搅拌器以 200 r/min 搅拌混合溶液,并以适当的时间间隔提取水样。所有提取的水样经 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淬灭之后测定残留 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度。

1.2.3 实际水实验

为了验证有效氧化体系在实际水的条件下对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化情况,以西安市未经处理的水厂水为原水,经 0.45 μm 滤膜过滤后进行氧化实验。滤后实际水的水质:可溶性有机碳为 2~4 mg/L,碱度为 92~96 mg/L(以 CaCO_3 计),硬度为 111~117 mg/L(以 CaCO_3 计),氨氮为 0~0.05 mg/L,Fe 为 0~0.12 mg/L,Mn 为 0~0.10 mg/L。

1.3 分析方法

为了定量分析 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化或吸附情况,采用火焰原子吸收光谱仪测定水样中的锰浓度。氧化形成的 Mn 胶体可以穿过 0.22 μm 滤膜,添加 NaCl 会聚集成较大颗粒,从而被 100 ku 超滤膜保留。在碳材料和氯、氯胺存在下,使用 0.22 μm 滤膜代替 100 ku 超滤膜是可行的^[6]。但由于二氧化氯联合碳材料的作用机制尚不清楚,因此使用两种孔径的滤膜以探明机理。在没有碳材料的情况下,用 100 ku 超滤膜来区分 Mn 胶体和可溶性 $\text{Mn}(\text{II})$ 。在吸附实验中,由于 PAC 与 CNT 粒径远大于 0.22 μm ,采用 0.22 μm 滤膜测定溶液中游离的 $\text{Mn}(\text{II})$ 。

采用 BET 法测定碳材料的比表面积和孔径,用 Zeta 电位仪(Zetasizer Nano ZS90)测定碳材料的 Zeta 电位,应用傅里叶变换红外光谱仪表征碳材料的表面官能团。

2 结果与分析

2.1 氯、氯胺、二氧化氯单独氧化效果

当单独使用三种预氧化剂氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 时,在

30 min 内氯与氯胺(1.0、2.0、4.0 mg/L)均相氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的量可忽略不计;而在 2 min 内,2.0 mg/L 的二氧化氯即可让水样中残留的 $\text{Mn}(\text{II})$ 含量达标(见图 1)。可见,氯与氯胺单独氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的效果较差,二氧化氯的氧化速率快,但需注意剂量的选择。值得一提的是,由于实验体系限制,无法测得更短时间内二氧化氯对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化情况,而其达到最大氧化效果的时间可能远小于 2 min。

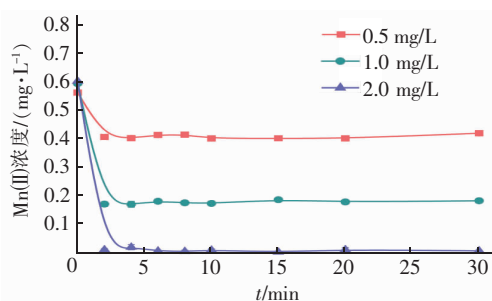


图 1 单独二氧化氯氧化时 $\text{Mn}(\text{II})$ 残留浓度随反应时间的变化

Fig. 1 Change of residual $\text{Mn}(\text{II})$ concentration with reaction time during oxidation of chlorine dioxide alone

2.2 活性炭、碳纳米管单独吸附效果

单独 PAC 吸附去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 效果如图 2 所示。PAC 吸附 $\text{Mn}(\text{II})$ 主要发生在前 5 min,并且吸附率随着 PAC 投量的增加而增加,当 PAC 投量增加至 20 mg/L 时,去除率约为 7%。而 10 mg/L 的 CNT 对 $\text{Mn}(\text{II})$ 几乎没有吸附去除作用。

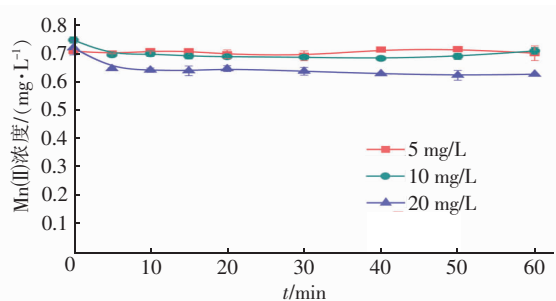


图 2 PAC 单独吸附情况下 $\text{Mn}(\text{II})$ 残留浓度随反应时间的变化

Fig. 2 Change of residual $\text{Mn}(\text{II})$ concentration with reaction time under the condition of separate adsorption of PAC

PAC 和 CNT 的 Zeta 电位与傅里叶变换红外光谱如图 3 所示。 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附机理主要是离子交换和表面络合^[12-13]。结合表 1 与图 3 可知,PAC 与 CNT 之间的理化特性存在显著差异。PAC 表面较多的极性官能团可以作为 $\text{Mn}(\text{II})$ 的结合位点,提

高吸附效果^[6,12,14],而 CNT 吸附 $Mn(II)$ 能力较差的主要原因是其表面官能团较少。

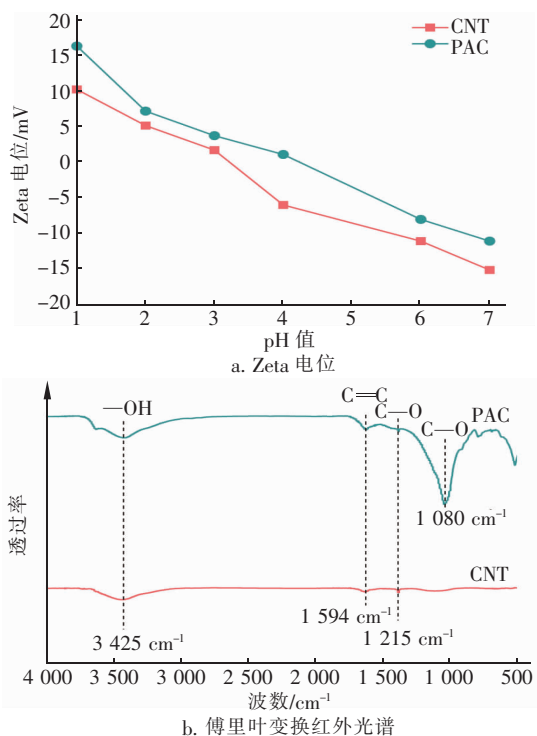


图 3 PAC 和 CNT 的 Zeta 电位与傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 Zeta potential and Fourier transform infrared spectroscopy of PAC and CNT

2.3 含氯氧化剂与碳材料联用氧化效果

2.3.1 氯与碳材料联用氧化效果

氯与碳材料联用氧化 $Mn(II)$ 的效果如图 4 所示。5 mg/L PAC 和 1.0 mg/L Cl_2 联用能显著提高 $Mn(II)$ 的去除率。反应时间达 60 min 时, $Mn(II)$ 残留浓度达到饮用水标准。随着氯与 PAC 投量的提高, $Mn(II)$ 去除率也进一步提高, 20 mg/L PAC 和 4.0 mg/L Cl_2 在 5 min 内就可使残留 $Mn(II)$ 浓度低于检测限。同时, 氯与 CNT 联用也一定程度上提高了 $Mn(II)$ 的去除率, 但仅在 10 mg/L CNT 和 4.0 mg/L Cl_2 反应 50 min 后, $Mn(II)$ 浓度才达到饮用水标准。

实验结果表明, 碳材料对 $Mn(II)$ 的氧化具有很强的促进作用, 碳材料表面的极性官能团可通过络合 $Mn(II)$ 改变其原始结构, 同时对其进行活化以加速电子转移。具有更多表面官能团的 PAC 表现出更高的吸附络合能力, 这与 Li 等人^[6] 的研究结果相一致。此外, 碳材料同步吸附氯进一步促进了电子的转移。另一方面, 高电导率的碳材料可以作

为氧化还原反应中的有效介质, 促进物种间的电子转移^[15]。在溶液中, 游离的 $Mn(II)$ 和低浓度的氯之间很难接触进行电子传递。但是二者一旦被同步固定在碳材料表面, 尽管之间没有直接接触, 但具有导电性的碳材料却可以将电子从 $Mn(II)$ 转移给氯。这种间接电子转移途径不同于表面络合电子转移途径^[6]。

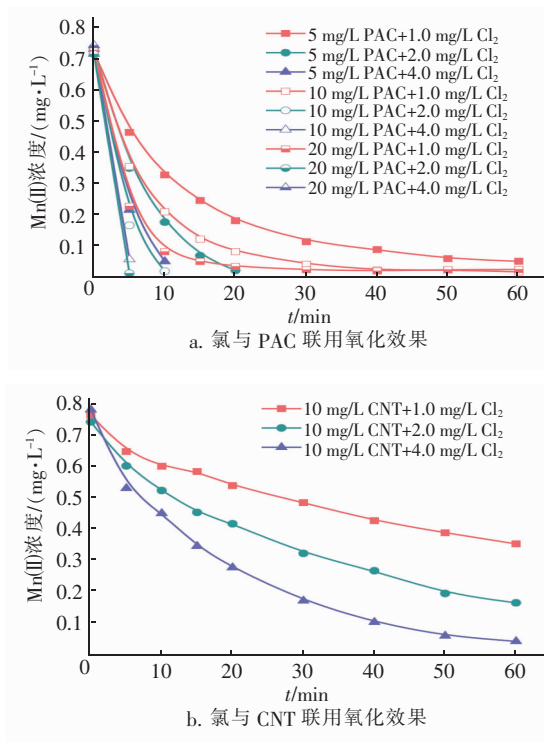


图 4 氯与碳材料联用情况下 $Mn(II)$ 残留浓度随反应时间的变化

Fig. 4 Change of residual $Mn(II)$ concentration with reaction time under the condition of combined oxidation of chlorine and carbon materials

由于氧化 $Mn(II)$ 会在碳材料表面形成 MnO_2 涂层, 因此推断原位形成的涂层将继续催化氧化去除 $Mn(II)$ 。如果只有碳材料表面具有催化作用, 则整个体系应该只在短期内具有催化氧化效果, 而这与实验结果不一致, 表明 $Mn(II)$ 氧化也发生在新形成的 MnO_2 涂层上, 而且其自催化作用有利于对 $Mn(II)$ 的连续去除^[6]。Yang 等人^[16] 曾报道了类似发现: 滤砂表面 MnO_x 涂层的存在可以持续增强对 $Mn(II)$ 的氧化去除。

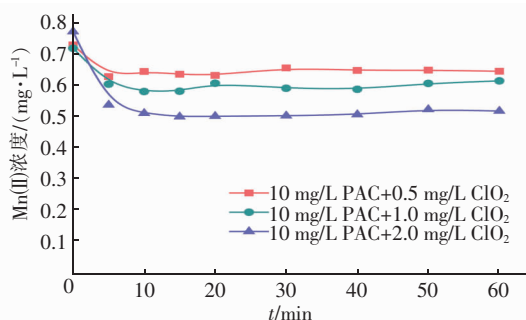
2.3.2 氯胺与碳材料联用氧化效果

氯胺与碳材料联用的多种组合方式都没有显著提升 $Mn(II)$ 氧化去除效果。但与 PAC 联用体系中

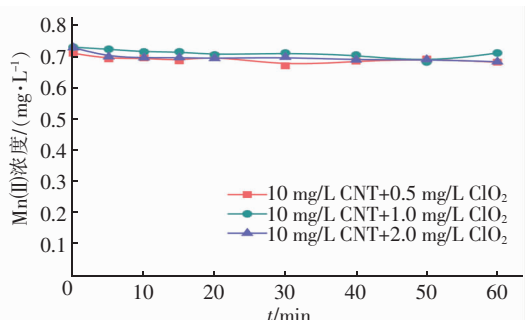
随着 PAC 投量的提高,前 5 min 的去除量有一定提升,这可能是由于 PAC 的吸附作用。实验结果表明,氯胺单独使用或与碳材料联用都不具备氧化去除 $Mn(II)$ 的能力。可能的原因是氯胺作为一种弱氧化剂,无法有效氧化 $Mn(II)$ 从而在碳材料表面形成初始 MnO_2 涂层发生自催化氧化,且碳材料对氯胺的吸附能力较弱,因而其催化作用受到抑制。

2.3.3 二氧化氯与碳材料联用氧化效果

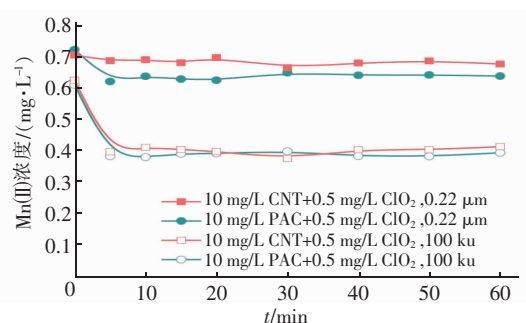
在 0.22 μm 滤膜过滤条件下,二氧化氯与碳材料联用氧化 $Mn(II)$ 效果如图 5 所示。



a. 二氧化氯与 PAC 联用氧化效果



b. 二氧化氯与 CNT 联用氧化效果



c. 不同过滤方式对二氧化氯与碳材料联用氧化效果的影响

图 5 二氧化氯与碳材料联用氧化情况下 $Mn(II)$ 残留浓度随反应时间的变化

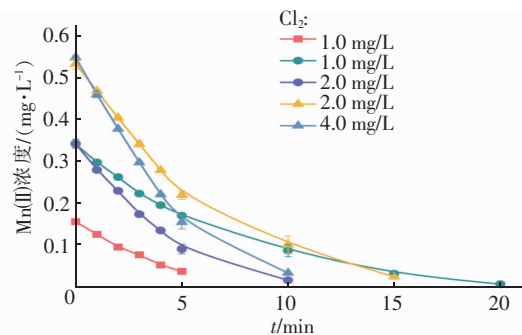
Fig. 5 Change of residual $Mn(II)$ concentration with reaction time under the condition of combined oxidation of chlorine dioxide and carbon materials

二氧化氯与 PAC 联用在前 5 min 就达到了最大去除量,随后整个反应期间 $Mn(II)$ 的残留浓度保持不变。二氧化氯与 CNT 联用的氧化去除效果可忽略不计。由图 5(c)可知,通过 0.22 μm 滤膜过滤的水样中 $Mn(II)$ 残留浓度远高于 100 ku 超滤膜过滤的水样,这表明二氧化氯氧化 $Mn(II)$ 生成的 Mn 胶体并未被碳材料吸附,而是大量存在于溶液中,因此可以被 100 ku 超滤膜滤掉而无法被 0.22 μm 滤膜阻截。原因可能是:二氧化氯对 $Mn(II)$ 的氧化速率远大于碳材料对其的吸附速率,大量 $Mn(II)$ 并未被碳材料吸附在其表面发生非均相氧化,而是直接在溶液中发生均相氧化。而碳材料对氧化形成的 Mn 胶体的吸附效果可忽略不计^[6],也无法形成具有自催化作用的 MnO_2 涂层,因此二氧化氯体系不具备长效氧化去除 $Mn(II)$ 的能力。

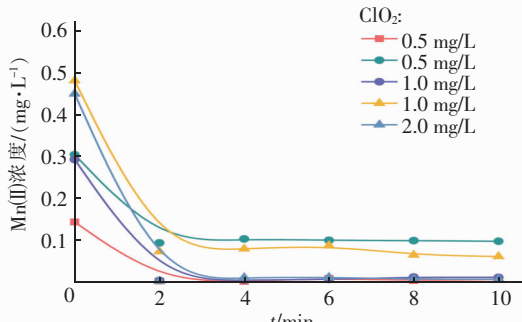
2.4 有效氧化体系的对比分析

2.4.1 初始锰离子浓度对有效氧化体系的影响

以上实验探究出有效的 $Mn(II)$ 氧化去除体系为氯与 PAC(5 mg/L)联用氧化及单独二氧化氯氧化,不同初始 $Mn(II)$ 浓度对有效氧化去除体系的影响如图 6 所示。



a. 氯与 PAC 联用



b. 单独 ClO_2

图 6 初始 $Mn(II)$ 浓度对不同体系氧化 $Mn(II)$ 的影响

Fig. 6 Effect of initial $Mn(II)$ concentrations on oxidation of $Mn(II)$ in different systems

在 $\text{Mn}(\text{II})$ 的初始浓度为 $200 \mu\text{g/L}$ 条件下, $5 \text{ mg/L PAC} + 1.0 \text{ mg/L Cl}_2$ 与单独 0.5 mg/L ClO_2 均在 2 min 内使残留 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度降至 0.1 mg/L 以下。随着初始 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的升高, 为保证氧化去除效果, 氯与 PAC 联用需延长反应时间或提高氧化剂浓度, 单独二氧化氯需选择相应 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度下适宜的投加量。

2.4.2 实际水对有效氧化体系的影响

在实际水条件下两种有效氧化体系对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除效果如图 7 所示。

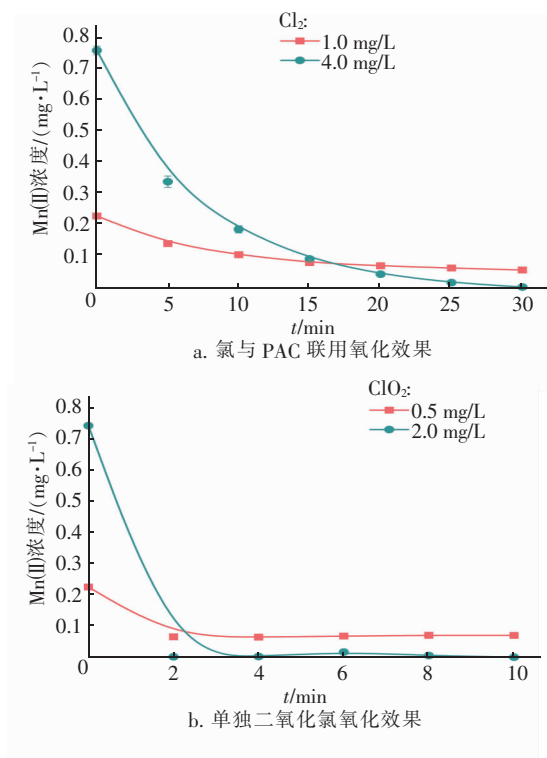


图 7 实际水中 $\text{Mn}(\text{II})$ 残留浓度随反应时间的变化

Fig. 7 Change of residual $\text{Mn}(\text{II})$ concentration with reaction time in actual water

氯与 PAC (5 mg/L) 联用对实际水中 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化速率略微降低, 这种现象可能归因于实际水中其他阳离子和有机物通过竞争吸附位和氧化剂而阻碍了 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附与氧化^[17]。而二氧化氯在实际水与去离子水中的氧化效果差异不大。

2.4.3 有效氧化体系的成本分析

初始 $\text{Mn}(\text{II})$ 为浓度 $800 \mu\text{g/L}$ 时, 两种有效氧化体系的成本比较如表 2 所示。总成本主要包括初始基础设施成本、材料成本、运行成本和维护成本。氯与 PAC 联用相比单独二氧化氯成本更低, 若水厂一直采用氯进行预氧化处理高浓度 $\text{Mn}(\text{II})$ 原水

时, 投加低剂量的 PAC 可以提高氧化效果。而季节性应对水厂原水中 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度突然升高, 可投加二氧化氯以达到快速氧化去除的效果。

表 2 氯与 PAC 联用及单独二氧化氯氧化体系的成本比较

Tab. 2 Comparison of the cost of effective oxidation system

under the initial $\text{Mn}(\text{II})$ concentration of $800 \mu\text{g/L}$

项 目	投加剂量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	水处理成本/ $(\text{元} \cdot \text{m}^{-3})$
PAC + 氯	5 + 4.0	0.030 ~ 0.042
二氧化氯	2.0	0.036 ~ 0.054

3 结论

① 含氯预氧化剂与碳材料的多种联用组合中只有氯与碳材料的联用体系表现出了催化氧化能力, CNT 由于表面官能团较少, 其吸附与催化氧化能力均弱于 PAC。碳材料不仅通过吸附与表面络合将 $\text{Mn}(\text{II})$ 与氯固定在其表面加速直接电子转移, 且通过其导电作用加速间接电子传递。同时在碳材料表面不断氧化生成具有自催化作用的 MnO_2 涂层, 有利于对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的连续去除。

② 在有无碳材料的情况下氯胺均无法有效氧化 $\text{Mn}(\text{II})$, 且碳材料对氯胺的吸附能力较弱, 其催化作用受到抑制。二氧化氯由于氧化能力较强, 快速氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 生成大量难以被碳材料吸附的 MnO_2 胶体悬浮于溶液中, 无法在碳材料表面形成 MnO_2 涂层, 因此不具备长效去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 的能力。

③ 在 $\text{Mn}(\text{II})$ 初始浓度为 $200 \mu\text{g/L}$ 条件下, $5 \text{ mg/L PAC} + 1.0 \text{ mg/L Cl}_2$ 与单独 0.5 mg/L ClO_2 均在 2 min 内使残留 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度降至 0.1 mg/L 以下, 随着初始 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的升高, 氯与 PAC 联用体系需延长反应时间或提高氧化剂浓度, 单独二氧化氯则需选择适宜的投加量。实际水条件下, 氯与 PAC 联用体系氧化去除速率略有降低, 二氧化氯的氧化效果则差异不大。

④ 氯与 PAC 联用相比单独二氧化氯氧化成本更低, 若水厂一直采用氯进行预氧化处理高浓度 $\text{Mn}(\text{II})$ 原水, 投加低剂量的 PAC 可以提高氧化效果。而应对原水中 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的季节性突然升高, 可投加二氧化氯以达到快速氧化去除的目的。

参考文献:

- [1] 王慧文, 陈卫, 陶辉. 预氧化/超滤组合除锰工艺的膜污染特性[J]. 中国给水排水, 2020, 36(9): 22-26.
WANG Huiwen, CHEN Wei, TAO Hui. Membrane

- fouling characteristics of pre-oxidation/ultrafiltration combined process for manganese removal [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36 (9): 22 – 26 (in Chinese).
- [2] 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(S2): 48 – 51.
WANG Zhenxing, WANG Heli, LI Xiangquan, *et al.* The research progress of technology for iron and manganese removing in groundwater [J]. *Environmental Engineering*, 2012, 30(S2): 48 – 51 (in Chinese).
- [3] HAMILTON G, CHISWELL B, TERRY J, *et al.* Filtration and manganese removal[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology*, 2013, 62 (7): 417 – 425.
- [4] 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.
- [5] TOBIASON J E, BAZILIO A, GOODWILL J, *et al.* Manganese removal from drinking water sources [J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2(3): 168 – 177.
- [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.
- [7] SHI L S, LI N, WANG C H, *et al.* Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of simulated wastewater containing *o*-chlorophenol by using chlorine dioxide as oxidant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178 (1/3): 1137 – 1140.
- [8] BI X Y, WANG P, JIAO C Y, *et al.* Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 895 – 900.
- [9] 丁春生,秦树林,缪佳,等. 二氧化氯/活性炭催化氧化处理对硝基苯甲酸废水影响因素[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1266 – 1270.
DING Chunsheng, QIN Shulin, MIAO Jia, *et al.* Influencing factors on the paranitrobenzoic acid wastewater treatment by chlorine dioxide and activated carbon catalysis-oxidation technology [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1266 – 1270 (in Chinese).
- [10] 王云,鲁巍,张晓健. 氯及氯胺灭活大肠杆菌的消毒动力学模型[J]. *环境科学*, 2005, 26(5): 100 – 104.
WANG Yun, LU Wei, ZHANG Xiaojian. Modeling of inactivation kinetics of *E. coli* with free chlorine and monochloramine [J]. *Environmental Science*, 2005, 26 (5): 100 – 104 (in Chinese).
- [11] WEN G, XU X Q, HUANG T L, *et al.* Inactivation of three genera of dominant fungal spores in groundwater using chlorine dioxide: effectiveness, influencing factors, and mechanisms [J]. *Water Research*, 2017, 125: 132 – 140.
- [12] AKL M A, YOUSEF A M, ABDELNASSER S. Removal of iron and manganese in water samples using activated carbon derived from local agro-residues [J]. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2013, 4 (4): 1 – 10.
- [13] XU J, CAO Z, ZHANG Y L, *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: preparation, application, and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 351 – 364.
- [14] JUSOH B 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 (1/3): 347 – 353.
- [15] CHEN S, ROTARU A E, SHRESTHA P M, *et al.* Promoting interspecies electron transfer with biochar [J]. *Science Reports*, 2014, 4: 5019 – 5025.
- [16] 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.
- [17] FAUR-BRASQUET C, KADIRVELU K, LE CLOIREC P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter [J]. *Carbon*, 2002, 40 (13): 2387 – 2392.

作者简介:刘昭(1995 –),女,陕西咸阳人,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: 836207332@qq.com

收稿日期: 2020 – 08 – 20

修回日期: 2020 – 09 – 03

(编辑:李德强)