

论述与研究

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 23. 001

# 氯耦合粉末活性炭去除水中锰的效能及机理

郑昕怡, 武心怡, 李伟, 曲梦雨

(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)

**摘要:** 采用氯/粉末活性炭耦合技术( $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ )去除水中的锰, 研究其除锰效能与机理, 并考察地下水中常见无机离子和天然有机物(NOM)对除锰效率的影响。在溶液pH为7的条件下, 1 mg/L氯耦合10 mg/L木质PAC, 在30 min内即可将1 mg/L  $\text{Mn}(\text{II})$ 降低至国家标准限值0.1 mg/L以下。在 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 体系中, PAC表面首先会生成 $\text{MnO}_2$ , 然后进一步催化氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 形成新的锰氧化物, 从而实现了 $\text{Mn}(\text{II})$ 的高效去除。水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等无机离子对 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 去除 $\text{Mn}(\text{II})$ 影响较小, 但 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和NOM会显著抑制 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除, 其对自由氯的竞争是导致除 $\text{Mn}(\text{II})$ 效率下降的主要原因。在此基础上, 提出将有效氯浓度提升至1 mg/L+补偿原水中离子或NOM耗氯量的方法来消除本底物质的影响, 该方法能够在30 min内将不同地下水样品中的 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度降至0.1 mg/L以下。

**关键词:** 氯; 粉末活性炭; 除锰; 催化氧化

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0001-06

## Efficiency and Mechanism of Manganese Removal from Water Using Chlorine Coupled with Powdered Activated Carbon

ZHENG Xin-yi, WU Xin-yi, LI Wei, QU Meng-yu

(Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Chlorine coupled with powdered activated carbon ( $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ ) was employed to remove manganese from water. This study investigated the efficiency and mechanism of manganese removal, as well as the impact of common inorganic ions and natural organic matter (NOM) found in groundwater on manganese removal efficiency. Experimental results showed that under a solution pH of 7, 1 mg/L chlorine coupled with 10 mg/L wood-based PAC could reduce 1 mg/L  $\text{Mn}(\text{II})$  to below the standard limit of 0.1 mg/L within 30 minutes. In the  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  system,  $\text{MnO}_2$  was initially generated on the PAC surface, which further catalyzed the oxidation of  $\text{Mn}(\text{II})$  to form new manganese oxide, thereby achieving efficient removal of  $\text{Mn}(\text{II})$ . Inorganic ions such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  had little impact on the  $\text{Mn}(\text{II})$  removal efficiency of  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ , but  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and NOM significantly inhibited the  $\text{Mn}(\text{II})$  removal. Competition with free chlorine was identified as the main reason for the reduced  $\text{Mn}(\text{II})$  removal.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助面上项目(2024JC-YBMS-229); 陕西省重点科技创新团队项目(2023-CX-TD-32)  
通信作者: 李伟 E-mail: liwei@xauat.edu.cn

efficiency. Based on these findings, a method was proposed to increase the effective chlorine concentration to 1 mg/L and compensate for the chlorine demand from ions or NOM in raw water to eliminate matrix effects. This method successfully reduced Mn(II) concentration to below 0.1 mg/L in groundwater samples with different matrices within 30 minutes.

**Key words:** chlorine; powdered activated carbon; manganese removal; catalytic oxidation

地下水是重要的水资源,为全球超过50%的人口提供饮用水<sup>[1]</sup>。然而,矿物和岩石的自然侵蚀过程往往会导致地下水中出现诸如锰(Mn)等有害元素,且在缺氧环境中更为显著<sup>[2]</sup>。据报道,我国多地地下水均有锰浓度超标现象,其值一般为0.2~2.0 mg/L<sup>[3-4]</sup>。长期饮用锰超标的水会对人的神经及呼吸系统产生急性或慢性毒性,可能导致多种神经退行性疾病,例如帕金森病等<sup>[5]</sup>。同时,锰超标还会引起变色、异味、管道堵塞等问题<sup>[6]</sup>。为保护居民身体健康,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定饮用水中锰浓度不得超过0.1 mg/L。

在溶解氧浓度较低的天然地下水中,锰主要以溶解态Mn(II)形式赋存,其去除方式一般是先将Mn(II)氧化成不溶性的Mn(III)或Mn(IV),然后再通过沉淀和过滤工艺去除<sup>[7]</sup>。然而,在中性条件下,常用的氧化剂氯对Mn(II)的氧化速率非常缓慢,从而限制了其应用<sup>[8]</sup>。近年来,操作更为简单的同步吸附氧化除锰技术备受关注。Li等<sup>[9]</sup>研究发现,氯与粉末活性炭(PAC)耦合使用可快速去除人工配水中的Mn(II),且增加PAC投量可大幅提高Mn(II)的氧化速率。然而,与人工配水相比,实际地下水中存在多种无机离子和天然有机物(NOM),这些本底物质可能会影响PAC与氯协同除Mn(II)效果,但目前鲜见这一方面的研究报道。

因此,采用氯/粉末活性炭耦合技术(Cl<sub>2</sub>/PAC)去除水中的Mn(II),考察去除效能与机理,分析溶液pH、无机离子和NOM等对其去除Mn(II)的影响,并基于实验结果,提出一种消除本底物质影响的优化策略,以实现对于地下水中Mn(II)的高效去除,确保饮用水水质安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

实验所用化学药剂均为分析纯或更高级别。使用MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O配制浓度为1 000 mg/L的Mn(II)储备液。氯储备液(以Cl<sub>2</sub>计)由5%次氯酸钠溶液稀

释得到,每次使用前需测定有效氯浓度。4种不同材质PAC的特性参数见表1,使用前用超纯水配制成1 g/L的悬浊液。

表1 不同粉末活性炭的特性参数

Tab.1 Properties of powdered activated carbon

PAC 种类	粒径/ μm	碘值/ (mg·g <sup>-1</sup> )	亚甲蓝值/ (mg·g <sup>-1</sup> )	水分/%	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
椰壳	25.2	1 060	152	5.3	1 197
果壳	35.2	910	120	5.0	980
煤质	35.8	1 008	144	2.6	1 367
木质	26.9	1 012	136	2.7	1 107

### 1.2 实验方案

实验在500 mL烧杯中进行,水温为(25±1)℃。用添加了0.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>和0.5 mmol/L NaCl的超纯水配制1 mg/L的Mn(II)溶液,使用HCl或NaOH调节其pH为7。向溶液中加入氯或和PAC悬浊液,使用磁力搅拌器以400 r/min的速度搅拌,进行单独PAC吸附、单独氯氧化以及氯耦合PAC(Cl<sub>2</sub>/PAC)除Mn(II)实验。

在确定了最优PAC种类之后,首先研究pH对Cl<sub>2</sub>/PAC除Mn(II)效果的影响;随后,加入一定量的无机阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)或腐殖酸(HA),测试它们对Cl<sub>2</sub>/PAC除Mn(II)效能的影响。在实际地下水实验中,向水中加入一定量的Mn(II)储备液,使锰的初始浓度达到1 mg/L,采用与人工配水实验相同的方式测试Cl<sub>2</sub>/PAC的除锰效果。实验中使用一次性塑料注射器在液面下方取样,经0.22 μm滤膜过滤后,测定滤液中的剩余锰浓度。

### 1.3 分析方法

使用《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750.11—2023)中DPD法测定氯浓度;使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定锰浓度;使用Hach便携式酸碱仪测定pH;使用Dionex ICS-1100离子色谱仪测定水样中的无机阳离子和阴离

子;使用X射线光电子能谱仪对反应前后的PAC表面元素形态及含量进行表征与分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 的除锰效能与机理

#### 2.1.1 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 的除锰效能

单独使用1 mg/L 氯、10 mg/L PAC,以及1 mg/L 氯耦合10 mg/L PAC去除水中的 $\text{Mn}(\text{II})$ ,结果如图1所示。在中性条件下,PAC单独吸附和氯单独氧化对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除效果都非常有限,这与之前的报道一致<sup>[8-10]</sup>。而采用 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 技术除锰时,不同材质PAC耦合氯的除 $\text{Mn}(\text{II})$ 效果均比较显著。氯分别与果壳PAC和煤质PAC耦合,反应60 min以后对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除率分别为73.87%和49.14%;相比之下,氯耦合椰壳PAC在反应时间为40 min内就可将 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度降至国家标准限值(0.1 mg/L)以下,去除率为90.38%;而氯与木质PAC耦合,30 min内即可将 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度降至国家标准限值以下,去除率高达92.05%。4种不同的PAC与氯耦合的除锰能力排序为:木质PAC>椰壳PAC>果壳PAC>煤质PAC,因此后续实验选用木质PAC。

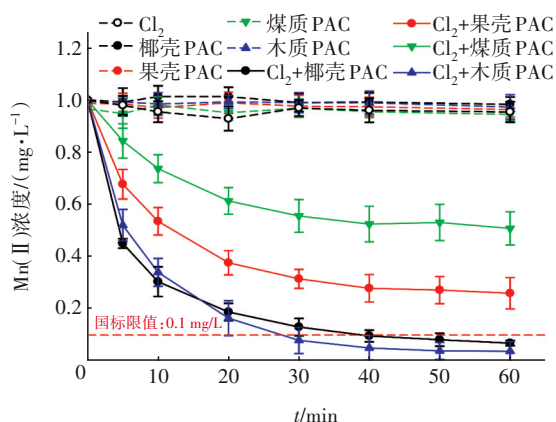


图1 不同工艺的除锰效率

Fig.1 Removal efficiency of manganese by different processes

#### 2.1.2 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰机理分析

使用XPS检测反应前后PAC表面的元素组成以及元素价态,随后利用Avantage软件对O 1s XPS能谱进行分峰拟合,结果见图2。根据已有文献对氧元素不同化学态结合能的报道<sup>[11-12]</sup>,反应前PAC的O 1s XPS能谱分峰拟合之后在531.79和532.90 eV处有两个峰,分别对应于C—O和C=O键。除锰反应后,PAC的O 1s XPS能谱分峰拟合后在

529.97、531.58、532.88 eV处有三个峰,其中新出现的529.97 eV处峰值最强。有报道锰氧化物( $\text{MnO}_x$ )的O 1s结合能范围为528.50~530.40 eV<sup>[13]</sup>,因此可以认为529.97 eV处的O 1s分峰化学态为 $\text{MnO}_x$ 。

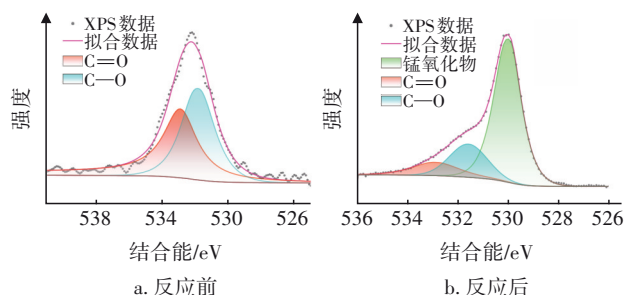
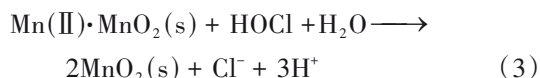
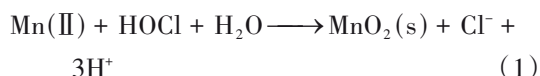


图2 反应前后PAC的O 1s XPS分峰拟合能谱

Fig.2 O 1s XPS split-peak energy spectrum of PAC before and after reaction

$\text{Mn}(2p_{3/2})$ 分峰拟合结果表明,在 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰反应之后,不对称 $\text{Mn}(2p_{3/2})$ 峰被分峰拟合成结合能为641.0 eV(含量:16.4%)和642.5 eV(含量:83.6%)的两个峰,分别对应于 $\text{Mn}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{IV})$ 。这表明反应后PAC表面的锰元素主要为 $\text{Mn}(\text{IV})$ ,进一步确定出 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰过程中在PAC表面产生的锰氧化物主要是 $\text{MnO}_2$ 。

综上所述, $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 能够实现高效除锰主要归因于氧化作用。Huang等<sup>[14]</sup>研究表明,PAC协同氯可使PAC催化氯产生 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 等自由基,这些自由基会将PAC附近的 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化为 $\text{MnO}_2$ 并附着在其表面,见式(1)。随后,这些 $\text{MnO}_2$ 快速吸附水中的 $\text{Mn}(\text{II})$ ,并且引发催化氧化反应<sup>[15]</sup>,从而实现对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的高效去除,具体见式(2)、(3)。



### 2.2 溶液化学条件对 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰效能的影响

#### 2.2.1 溶液pH

pH对 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰效果的影响见图3。当溶液pH从5升至7时, $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 的除锰效率快速升高,这可能与游离 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子表面络合位点的有效性提高有关<sup>[9]</sup>。另外,氯( $\text{pK}_a=7.5$ )在溶液中会发生解离反应,随着pH升高, $\text{OCl}^-$ 的比例增加。因此, $\text{OCl}^-$

与带正电荷的  $\text{Mn(II)}$  之间的静电吸引力也可能是除锰效率提高的因素之一。但随着 pH 继续升高至 10, 锰的去除效率反而呈现下降趋势。这可能是由于在碱性条件 ( $\text{pH} \geq 8$ ) 下, 一部分  $\text{Mn(II)}$  通过式(1)的均相反应被氯直接氧化为  $\text{MnO}_2$  胶体颗粒物<sup>[9-10]</sup>, 这些颗粒能够穿透  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜且难以被 PAC 吸附, 从而导致滤后水中剩余锰浓度升高。

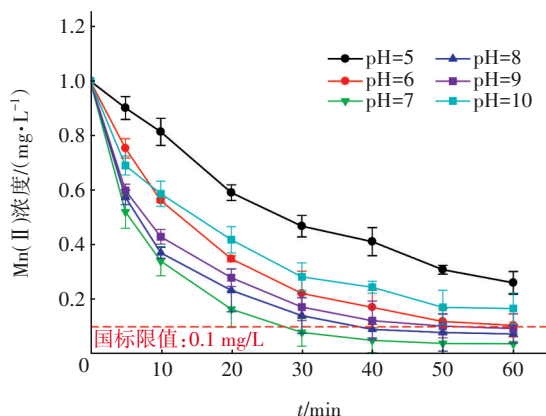


图3 pH对 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰效果的影响

Fig.3 Effect of pH on manganese removal by  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$

## 2.2.2 水中本底物质的影响

水体本底物质对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰效果的影响如图4所示。

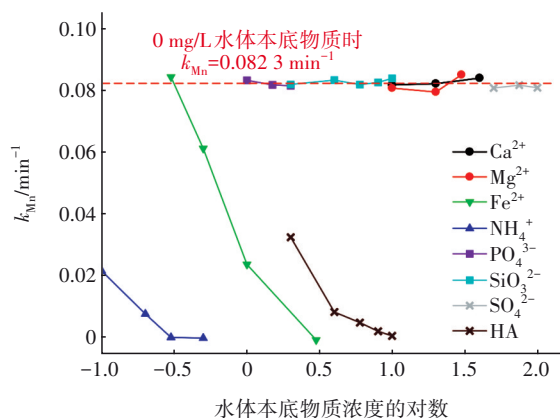


图4 水体本底物质对 $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 除锰效果的影响

Fig.4 Effect of water matrix on manganese removal by  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$

由图4可知,即使水中存在高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰速率系数  $k_{\text{Mn}}$  值基本保持不变,这表明它们对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰效能影响较小。相比之下,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和腐殖酸(HA)则显著降低了  $\text{Mn(II)}$  的去除效率,特别是  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$ , 即使在非常低的浓度下,  $\text{Mn(II)}$  的去除也会受到明显抑制。随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度增加到  $3.5 \text{ mg/L}$ ,  $k_{\text{Mn}}$  值从  $0.0823$

$\text{min}^{-1}$  降至 0。其主要原因是  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化还原电位 ( $0.77 \text{ V}$ ) 比  $\text{Mn(II)}$  ( $1.51 \text{ V}$ ) 低, 氯优先与  $\text{Fe}^{2+}$  发生氧化反应, 从而降低了  $\text{Mn(II)}$  的去除率。当存在  $0.3 \text{ mg/L}$  的  $\text{NH}_4^+$  时,  $k_{\text{Mn}}$  值接近于 0, 除锰完全被抑制。这是由于氨和氯之间的氧化还原反应生成了氧化能力很弱的氯胺, 其对锰的氧化作用可以忽略不计<sup>[16]</sup>。当 HA 浓度达到  $10 \text{ mg/L}$  (以 TOC 计) 时,  $k_{\text{Mn}}$  值从  $0.0823 \text{ min}^{-1}$  下降到 0, 这可归因于其对氯的消耗和 PAC 表面吸附位点的竞争。

基于上述分析, 水中本底物质对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰的抑制可归因于对游离氯或 PAC 表面吸附位点的竞争, 故尝试采用提高 PAC 或氯投加量的方式提高除锰效果, 结果见图5。当存在  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和 HA 时, 将 PAC 的投加量提升至  $30 \text{ mg/L}$ , 但去除速率仅略有提高。这是由于尽管增加 PAC 的投加量会相应增加吸附位点数量, 但由于有效氯的提前耗尽, 单独 PAC 并无法提高除  $\text{Mn(II)}$  效果。

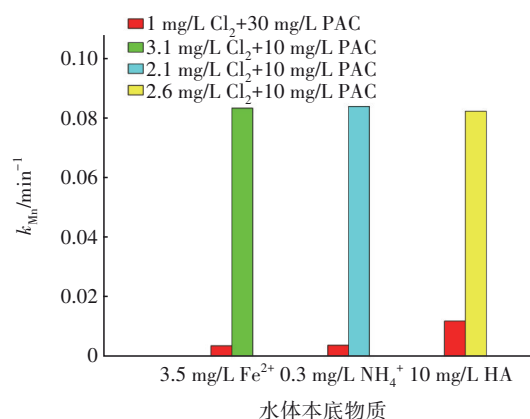


图5 高浓度  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  或 HA 存在时增加 PAC 或氯用量的除锰效果

Fig.5 Manganese removal efficiency with increasing PAC or chlorine dosage in the presence of high concentrations  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and HA

由  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  分别与氯的化学反应及图4计算出  $1 \text{ mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、HA 的耗氯量分别约为  $0.63$ 、 $3.9$ 、 $0.16 \text{ mg/L}$ 。由此, 提出将氯的投加量增加至“ $1 \text{ mg/L}$  有效氯+补足基质消耗氯量”的方法, 解决  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和 HA 存在时对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰的负面影响。此时, 氯的投加量可根据下式计算:

$$C_{\text{Cl}_2} = 1 + (1 + \alpha) \times (0.63C_{\text{Fe}^{2+}} + 3.9C_{\text{NH}_4^+} + 0.16C_{\text{HA}}) \quad (4)$$

式中:  $\alpha$  为安全系数, 取  $0.1$ 。

由图5可知, 与提高 PAC 投加量至  $30 \text{ mg/L}$  相



比,提高氯投加量(即水中存在 3.5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ 、0.3 mg/L  $\text{NH}_4^+$ 、10 mg/L HA 时,分别将有效氯的初始浓度提高至 3.1、2.1、2.6 mg/L)可以有效克服三者对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰的抑制。

2.3  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 对实际地下水中  $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除

为评估  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  对实际地下水中锰的去除效能,选用3种不同水质的地下水进行实验,其主要水质指标如表2所示(碱度和硬度以  $\text{CaCO}_3$ 计)。

表2 实际地下水的主要水质指标

Tab.2 Main water quality indicators of actual groundwater

指标	地下水 A	地下水 B	地下水 C
pH	8.3±0.1	7.7±0.1	8.2±0.1
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.010±0.002	0.023±0.002	0.040±0.002
碱度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	463±3	258±2	304±2
硬度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	286±3	155±2	325±2
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	76.9±2.0	36.7±3.0	46.3±3.0
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	22.5±2.0	15.2±3.0	50.1±3.0
$\text{NH}_4^+ /(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	—	0.18±0.03	—
$\text{DOC}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.6±0.1	1.4±0.1	2.8±0.2

表2显示,地下水A中存在0.6 mg/L DOC,地下水B中存在0.18 mg/L  $\text{NH}_4^+$ 和1.4 mg/L DOC,地下水C中存在2.8 mg/L DOC,采用式(4)计算出地下水A、B、C的初始投氯量分别为1.1、1.9、1.5 mg/L。如图6所示,反应时间为30 min时,3种地下水中剩余  $\text{Mn}(\text{II})$  浓度均低于0.1 mg/L,表明该方法能够有效克服地下水中本底物质对除  $\text{Mn}(\text{II})$  的影响。

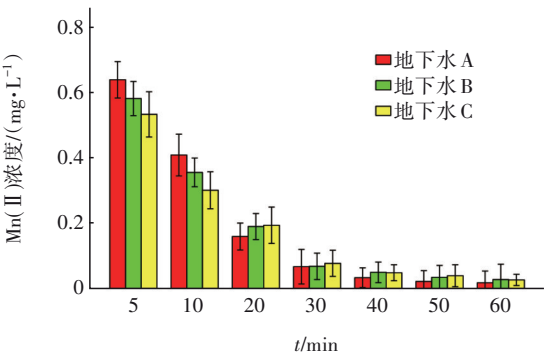


图6  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ 对实际地下水中锰的去除效果

Fig.6 Removal efficiency of manganese by  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  in actual groundwater

3 结论

① 中性pH条件下单独使用PAC或氯对  $\text{Mn}(\text{II})$  的去除效果甚微,而采用氯与PAC耦合方式可高效去除水中的  $\text{Mn}(\text{II})$ 。XPS结果显示,  $\text{Mn}(\text{II})$  转化

为不溶性锰氧化物是其主要作用机理。在  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰过程中, PAC表面会先生成  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  可以从溶液中吸附  $\text{Mn}(\text{II})$ , 并催化氯将  $\text{Mn}(\text{II})$  氧化成新的  $\text{MnO}_2$ 。通过这种吸附-催化氧化的循环过程,  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  实现了对  $\text{Mn}(\text{II})$  的高效去除。

② 在 pH=7 条件下,  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除锰效率达到最高。水中常见离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  对除  $\text{Mn}(\text{II})$  效率无影响, 而  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和 HA 则会显著抑制  $\text{Mn}(\text{II})$  的去除, 其对自由氯的竞争消耗是主要原因。

③ 提出了初始氯投加公式, 采用该方法可消除实际水体中的本底物质对  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  除  $\text{Mn}(\text{II})$  的不利影响。

参考文献:

[1] LALL U, JOSSET L, RUSSO T. A snapshot of the world's groundwater challenges [J]. Annual Review of Environment and Resources, 2020, 45: 171-194.

[2] MCMAHON P B, BELITZ K, REDDY J E, et al. Elevated manganese concentrations in United States groundwater, role of land surface-soil-aquifer connections [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 53(1): 29-38.

[3] 窦韩, 黄廷林, 程亚. 人工强化负载锰氧化物滤料去除地下水中氨/锰中试 [J]. 中国给水排水, 2024, 40 (3): 15-22.

DOU Han, HUANG Tinglin, CHENG Ya. Ammonia/manganese removal from groundwater by artificially enhanced manganese oxide filter media [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40 (3): 15-22 (in Chinese).

[4] HU X, ZHANG L, AN Y, et al. Simultaneous removal of manganese and ammonium nitrogen from mine water using sodium hexametaphosphate modified natural zeolite loaded by 3D  $\text{MnO}_x$  [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112509.

[5] 王定昊, 彭国强, 王永和, 等. 高锰酸钾氧化沉淀应急处理水源锰超标的应用分析 [J]. 给水排水, 2021, 47(S2): 43-47.

WANG Dinghao, PENG Guoqiang, WANG Yonghe, et al. Analysis of application of potassium permanganate oxidation precipitation in emergency treatment of water source exceeding manganese standard [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47 (S2): 43-47 (in Chinese).

- Chinese).
- [6] 张杰,文刚,李凯,等. 双向流过滤系统催化氧化同步去除地下水中氨氮和锰[J]. 中国给水排水, 2022, 38(21): 1-11.
- ZHANG Jie, WEN Gang, LI Kai, *et al.* Simultaneous catalytic oxidation removal of ammonia nitrogen and manganese from groundwater in bi-flow filtration system [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(21): 1-11 (in Chinese).
- [7] 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).
- [8] QIAN X, WANG S, CHENG H, *et al.* Mn(II) oxidation by the UV/chlorine system under near-neutral pH conditions: the important role of  $\text{ClO}\cdot$  and  $\text{ClO}_2$  [J]. Water Research, 2023, 246: 120673.
- [9] LI G, HAO H, ZHUANG Y, *et al.* Powdered activated carbon enhanced manganese(II) removal by chlorine oxidation [J]. Water Research, 2019, 156: 287-296.
- [10] SAITO S, MATSUI Y, YAMAMOTO Y, *et al.* Oxidative removal of soluble divalent manganese ion by chlorine in the presence of superfine powdered activated carbon [J]. Water Research, 2020, 187(4): 116412.
- [11] 仁青卓玛,李海朝,张净净,等. 毛发两性活性炭的制备及表征[J]. 应用化工, 2021, 50(1): 265-268.
- RENQING Zhuoma, LI Haichao, ZHANG Jingjing, *et al.* Preparation and characterization of hair amphoteric activated carbon [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(1): 265-268 (in Chinese).
- [12] 马凯悦,张浩,宋宁宁,等. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240.
- MA Kaiyue, ZHANG Hao, SONG Ningning, *et al.* Mechanism of cadmium adsorption by oxidative aging corn straw biochar [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(6): 1230-1240 (in Chinese).
- [13] 赵巍,刘凡,冯雄汉,等. 不同锰氧化物水钠锰矿的XPS研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2): 777-782.
- ZHAO Wei, LIU Fan, FENG Xionghan, *et al.* XPS study on birnessites with different average oxidation states [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(2): 777-782 (in Chinese).
- [14] HUANG X, LIANG H, XU W, *et al.* Powdered activated carbon-catalyzed chlorine oxidation of bisphenol-A and methylene blue: identification of the free radical and effect of the carbon surface functional group [J]. Science of the Total Environment, 2021, 797: 149020.
- [15] HAO O, DAVIS A, CHANG P. Kinetics of manganese(II) oxidation with chlorine [J]. Journal of Environmental Engineering, 1991, 117(3): 359-374.
- [16] 刘昭,徐向前,王思斌,等. 含氯预氧化剂与碳材料联用去除饮用水中高浓度锰[J]. 中国给水排水, 2021, 37(21): 19-25.
- LIU Zhao, XU Xiangqian, WANG Sibin, *et al.* Combination of chlorine-containing pre-oxidants and carbon materials to remove high concentration of manganese from drinking water source: synergistic effect and mechanism [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(21): 19-25 (in Chinese).

作者简介:郑昕怡(2001-),女,四川成都人,硕士研究生,主要从事水处理理论与技术研究。

E-mail: z274766099@163.com

收稿日期: 2024-06-14

修回日期: 2024-07-12

(编辑:李德强)