

# 高锰地下水吸附试验研究

徐越群<sup>1</sup>, 赵宏杰<sup>2</sup>, 徐菲<sup>3</sup>, 赵巧丽<sup>4</sup>

(1. 石家庄铁路职业技术学院, 石家庄 050041; 2. 邯郸职业技术学院, 河北 邯郸 056001;  
3. 河南省正大环境科技咨询工程有限公司, 郑州 450000; 4. 河北省地矿局石家庄综合地质大队, 石家庄 050081)

**摘要:** 采用颗粒活性炭、粉末活性炭和活性炭负载壳聚糖对高锰地下水进行静态吸附试验, 利用颗粒活性炭进行动态吸附试验, 研究了静态条件吸附剂投加量、pH 值、温度对吸附效果的影响, 以及动态条件下浓度和流速对吸附效果的影响。结果表明, 三种吸附剂吸附效果相差不大, 相对而言粉末活性炭效果最好, 颗粒活性炭效果与粉末活性炭较接近; 静态试验中, 当水中  $Mn^{2+}$  的浓度为 5 mg/L 时, 水温 25℃, pH 值为 6.8~7.0 状态下颗粒活性炭的处理效果最好, 最佳投加量为 0.02 g/L, 即 0.4 g(GAC)/mg( $Mn^{2+}$ ); 动态条件下, 锰离子浓度的增加、流速增大都会使初始穿透点提前。

**关键词:** 锰; 地下水; 吸附; 静态; 动态; 穿透体积

**中图分类号:** X524   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1672-1683(2013)03-0035-04

## Experimental Studies on Adsorption of High Manganese Groundwater

XU Yue qun<sup>1</sup>, ZHAO Hong jie<sup>2</sup>, XU Fei<sup>3</sup>, ZHAO Qiao li<sup>4</sup>

(1. Shijiazhuang Institute of Railway Technology, Shijiazhuang 050041, China;

2. Handan Polytechnic College, Handan 056001, China; 3. Henan Zheng Da environment technology consulting Co. Ltd, Zhengzhou 450000, China; 4. Hebei Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources Shijiazhuang Comprehensive Geological Brigade, Shijiazhuang 050081, China)

**Abstract:** The granular activated carbon, powdered activated carbon, and activated carbon loaded chitosan were used in the static adsorption experiment of high Mn groundwater, and the granular activated carbon was used in the dynamic adsorption experiment of high Mn groundwater, which can determine the effects of adsorbent dosage, pH value, and temperature on the adsorption efficacy under the static conditions and the effects of  $Mn^{2+}$  concentration and flow velocity on the adsorption efficacy under the dynamic conditions. The results showed that the adsorption efficacy is similar for the three adsorbents with the powdered activated carbon having a relatively better adsorption efficacy. Under the static conditions with the  $Mn^{2+}$  concentration of 5 mg/L, temperature of 25 °C, and pH value of 6.8~7.0, the granular activated carbon had the best adsorption efficacy and the best dosage was 0.02 g/L, i. e. 0.4 g (GAC) / mg ( $Mn^{2+}$ ). Under the dynamic conditions, the increasing of  $Mn^{2+}$  concentration and flow velocity can advance the initial penetration point.

**Key words:** Manganese; groundwater; adsorption; static; dynamic; penetration volume

锰超标的地下水占地下水总量的 20%, 且主要集中在松花江流域和长江中下游地区, 黄河流域、珠江流域等部分地区也有分布<sup>[1-3]</sup>。地下水中的锰主要以  $Mn^{2+}$  形式存在<sup>[4,5]</sup>。锰超标的饮用水色、嗅、味等感官性状差, 令人难以下咽, 严重的会导致胃肠功能紊乱<sup>[6]</sup>。传统除锰工艺有自然氧化法、强氧化剂氧化法、接触氧化法、生物接触氧化法等<sup>[7]</sup>, 目前国内外含锰水质的地下水源水厂, 其处理方法多

采用天然锰砂接触氧化工艺<sup>[8-10]</sup>。这些除锰工艺存在着造价高、工艺复杂、滤池启动周期较长<sup>[11]</sup>、细菌的筛选、驯化需要一定的时间等问题<sup>[12-14]</sup>。因此研发简单可行、经济有效的地下水除锰技术仍是一个急需解决的问题。

采用颗粒活性炭、粉末活性炭和活性炭负载壳聚糖对高锰地下水进行静态吸附试验, 研究了三种不同吸附剂对高锰地下水进行静态吸附行为和颗粒活性炭对高锰地下水进行

收稿日期: 2012-11-24   修回日期: 2013-04-17   网络出版时间: 2013-05-18

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20130518.1016.016.html>

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0511021900)

作者简介: 徐越群(1978-), 男, 河北廊坊人, 讲师, 硕士, 主要从事水处理理论与技术研究。E-mail: dearxyq@163.com

动态吸附行为,为地下水除锰技术提供依据。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料与仪器

本试验样品选择硫酸锰模拟地下水;使用仪器包括 SWQ-1A 智能数字恒温控制器、SYG-15 超级恒温水浴、FA1004 上皿电子天平、ZK-82A 型真空干燥箱、分选筛、SHA-B 恒温振荡器(常州国华电器有限公司生产)、VIS 7220 分光光度计(北京瑞利分析仪器公司生产)、pHS-2C 酸度计(上海大中分析仪器厂生产)。锰的测定方法采用甲醛肟分光光度法<sup>[5]</sup>。试验所用吸附剂为颗粒活性炭、粉末活性炭、壳聚糖、活性炭负载壳聚糖(CTS:GAC=1:10)<sup>[16]</sup>。

### 1.2 静态吸附试验

将一定质量的吸附剂加入预处理的水中,分别改变试验条件,在恒温振荡器中振荡,进行静态吸附试验;达到吸附平衡后,再用沉淀或过滤的方法使废水和吸附剂分开;最后计算去除效率。静态吸附容量  $q_1$  的表达式为:

$$q_1 = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中: $C_0$  为初始水样中  $Mn^{2+}$  的浓度(mg/L); $C_e$  为吸附平衡时  $Mn^{2+}$  浓度(mg/L); $V$  为水样体积(L); $M$  为吸附剂质量(g)。

### 1.3 动态吸附试验

动态试验装置见图 1。首先将不同浓度的  $Mn^{2+}$  水样,以一定流速由吸附柱顶端进入吸附柱;其次将一定浓度  $Mn^{2+}$  水样,以不同流速由吸附柱顶端进入吸附柱。每次取样 100 mL,计算出水中  $Mn^{2+}$  的浓度。动态吸附量  $q_2$  的计算公式为:<sup>[7]</sup>

$$q_2 = \frac{V^* \cdot C_0}{M} \quad (2)$$

式中: $V^*$  为穿透体积(L)。

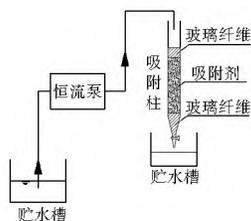


图 1 动态吸附试验装置

Fig. 1 The device of dynamic adsorption experiment

## 2 试验结果分析

### 2.1 吸附剂投加量的影响

配制  $Mn^{2+}$  浓度为 5 mg/L 的模拟水样,调整水温度为 25 °C, pH 值为 7。颗粒活性炭、粉末活性炭、活性炭负载壳聚糖的投加量相同,分别为 0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g、0.25 g、0.30 g、0.35 g、0.40 g,在振荡器中振荡 12 h。测得溶液中  $Mn^{2+}$  的残留浓度,计算  $Mn^{2+}$  的去除率,结果见图 1。

由图 1 可知,颗粒活性炭、粉末活性炭、活性炭负载壳聚糖三种吸附剂对  $Mn^{2+}$  的吸附效果都是随着投加量的增大而逐渐提高。总体上说,颗粒活性炭与粉末活性炭吸附效果差

别不大,粉末活性炭的效果比颗粒活性炭好,活性炭负载壳聚糖的效果略差。主要是因为粉末活性炭粒度小,表面积较颗粒活性炭大,吸附  $Mn^{2+}$  的能力较强,所以在相同条件下,达到相同的处理效果,投加量比较少。

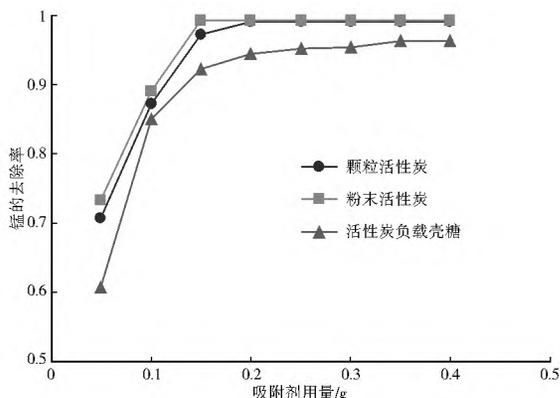


图 1 吸附剂用量与  $Mn^{2+}$  去除率的关系

Fig. 1 Relationship between dosage of adsorbents and removal rate of  $Mn^{2+}$

### 2.2 pH 值影响

配制  $Mn^{2+}$  浓度为 5 mg/L 的模拟水样,并调节溶液 pH 值,颗粒活性炭、粉末活性炭与活性炭负载壳聚糖投加量都为 0.20 g,在 25 °C 条件下充分震荡,静置片刻后测定上清液中的  $Mn^{2+}$  的去除效果,结果见图 2。

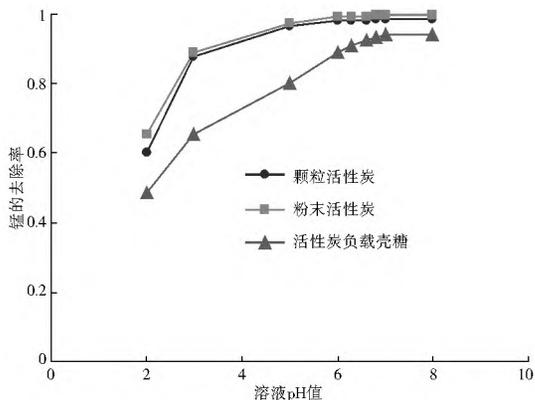


图 2 溶液的 pH 值与  $Mn^{2+}$  去除率的关系

Fig. 2 Relationship between pH value of solution and removal rate of  $Mn^{2+}$

由图 2 可知,三种吸附剂对  $Mn^{2+}$  吸附的最佳 pH 值均为 6.6 以上。在相同 pH 值下,颗粒活性炭与粉末活性炭吸附效果差别不大,粉末活性炭的效果稍好。相比活性炭来说活性炭负载壳聚糖的效果稍差一些。这是因为 pH 值对活性炭与  $Mn^{2+}$  之间的亲和力有着非常重要的影响,当溶液的 pH 值升高后,活性炭表面官能团被质子化,从而表面电势密度降低,负电势点增多,  $Mn^{2+}$  与活性炭表面的静电斥力减少,因此活性炭对  $Mn^{2+}$  的吸附量增加。

### 2.3 温度的影响

配制  $Mn^{2+}$  浓度为 5 mg/L 的模拟水样, pH 值为 7。三种吸附剂投加量均为 0.20 g,充分振荡后,计算,15 °C、20 °C、25 °C、30 °C 时,  $Mn^{2+}$  的去除效果,见图 3。

由图 3 可知,当水样温度升高时,  $Mn^{2+}$  的去除率降低,吸附剂对  $Mn^{2+}$  的吸附量减少了,说明三种吸附剂对  $Mn^{2+}$  的吸附作用主要是物理吸附。因为吸附过程是放热的过程,

温度越高,吸附量越小。但是,水样温度对  $Mn^{2+}$  的吸附影响程度不是很大,比如温度在 15 °C、20 °C、25 °C、30 °C 时颗粒活性炭、粉末活性炭对  $Mn^{2+}$  的去除率均在 98% 以上,而活性炭负载壳聚糖在 30 °C 时也达到 93%。在相同温度下,粉末活性炭的效果最好,其次是颗粒活性炭,活性炭负载壳聚糖的效果最差。

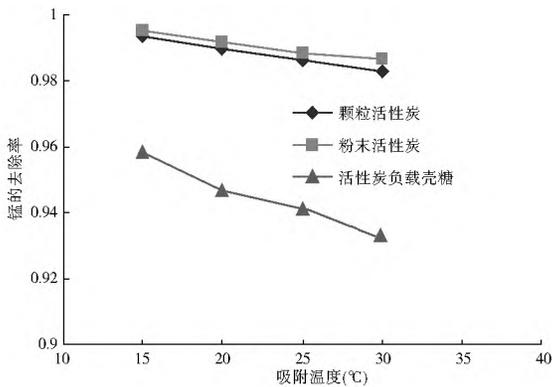


图3 温度与  $Mn^{2+}$  去除率的关系

Fig. 3 Relationship between temperature and removal rate of  $Mn^{2+}$

## 2.4 锰离子浓度的影响

试验过程中,使含  $Mn^{2+}$  浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L 的模拟水样以 15 mL/min 的流速流过炭层高度为 5 cm 的活性炭吸附柱。以吸附时间为横坐标,出水中锰的浓度为纵坐标做动态吸附试验曲线,见图 4。

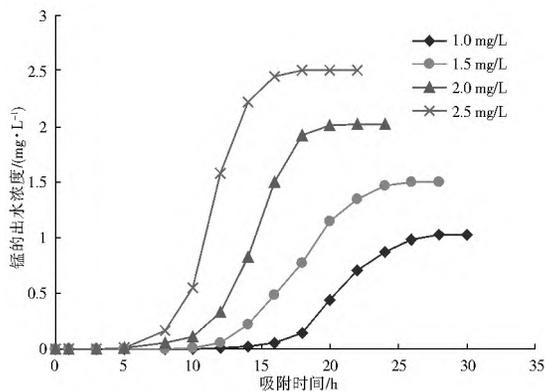


图4 不同初始  $Mn^{2+}$  浓度的动态吸附试验结果

Fig. 4 Dynamic adsorption experiment with different initial concentrations

由图 4 可知,最初出水中锰的浓度可以达到 0 mg/L。而随着吸附时间的延续,出水浓度逐渐增大,吸附柱中的活性炭达到饱和时,出水浓度与最初进水浓度一致。出水中锰浓度越低其穿透吸附柱所需的时间越长,活性炭达到饱和的时间也越长。此时由式(2)可以计算出动态饱和和吸附量。动态吸附量比静态吸附容量小,说明动态吸附并不能使溶液与活性炭颗粒很好的接触。可见在溶液流动状态下,会有一部分  $Mn^{2+}$  在没有到达活性炭表面就因重力作用从吸附柱流出,从而降低吸附效果。

## 2.5 流速的影响

使含  $Mn^{2+}$  浓度为 2.0 mg/L 的模拟水样,分别以 10、15、20、30 mL/min 的流速流过吸附柱,记录吸附时间和出水

锰浓度。以吸附时间为横坐标、出水中锰的浓度为纵坐标做动态吸附试验曲线,见图 5。

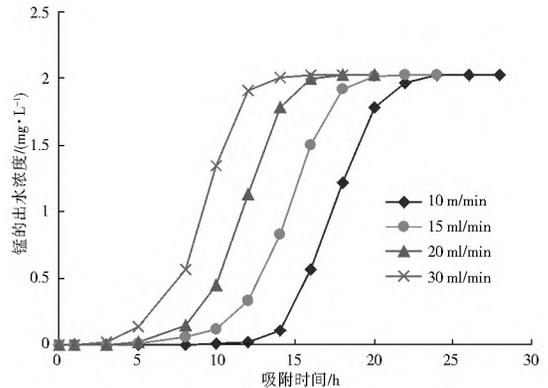


图5 不同流速的动态吸附试验结果

Fig. 5 Dynamic adsorption experiment with different flow rates

动态吸附实验的关键在于控制废水的流速,如果流速过大,不利于液固两相充分接触;流速过小,则会影响设备的生产能力。水溶液的流速越小,净化效果越好。流速增大,初始穿透点提前。当  $Mn^{2+}$  的浓度为 2 mg/L 的模拟地下水分别以 10、15、20、25 mL/min 通过活性炭吸附柱时,穿透时间分别为 14 h、10 h、7.5 h、5 h,根据上述数据,由式(2)可以计算出活性炭对  $Mn^{2+}$  的平均吸附容量分别为 1.76 mg/g。由此认为,动态吸附实验的关键在于控制废水的流速:如果流速增大,初始穿透点提前,且流速过大,不利于液固两相充分接触;水溶液的流速越小,净化效果越好,但流速较小,则会影响设备的生产能力。

## 3 结论

(1) 从吸附剂的投加量方面考虑,水中  $Mn^{2+}$  的浓度都是随着三种吸附剂投加量的增大而不断减小,即  $Mn^{2+}$  的去除率在不断增加。

(2) 三种吸附剂的吸附效果都是随着溶液 pH 值的增大,对  $Mn^{2+}$  的去除率逐渐提高。pH 值对  $Mn^{2+}$  的吸附影响比较大,在中性条件下去除效率最佳。

(3) 三种吸附剂都是随着温度的增大,对  $Mn^{2+}$  的去除率逐渐降低。但温度对  $Mn^{2+}$  的吸附影响程度不大。

(4) 动态吸附试验的吸附容量比静态吸附容量要小。 $Mn^{2+}$  的浓度和流速对动态吸附效果与穿透曲线有很大的影响,动态条件下,  $Mn^{2+}$  浓度的增加、流速增大都会使初始穿透点提前。

## 参考文献(References):

- [1] 李圭白,刘超.地下水除铁、除锰(第二版)[M].北京:中国建筑工业出版社,1989.(LI Guibai, LIU Chao. Remove Iron and Manganese in Groundwater(The Second Edition)[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1989. (in Chinese))
- [2] 中国环境与发展国际合作委员会.中国自然资源定价研究[M].北京:中国环境科学出版社,1997.(China Council for International Cooperation on Environment and Development. Research on Natural Resources Pricing in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997. (in Chinese))

- [3] 朱秀芹,李灿波.地下水除铁除锰技术发展历程及展望[J].黑龙江水利科技,2008,36(6):121-122.(ZHU Xir qin, LI Carr bo. Removal of Iron and Manganese in Groundwater Development Course and Prospect [J]. Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy, 2008, 36(6): 121-122. (in Chinese))
- [4] Pacini V A, Ingallinella A M, Sanguinetti G. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology[J]. Water Research, 2005(39):4463-4475.
- [5] Overnell J. Manganese and iron profiles during early diagenesis in Loch Lomond application of two diagenetic models[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2002(54): 33-34.
- [6] 李冬,曾辉平,张杰.饮用水除铁除锰科学技术进展[J].给水排水,2011,37(6):7-12.(LI Dong,ZENG Huir ping,ZHANG Jie. Progress of Iron and Manganese Removal Technology in Drinking Water[J]. Water Supply and Drainage, 2011, 37(6): 7-12. (in Chinese))
- [7] 张凤君,王斯佳,钟爽,等.锰细菌的选育及其固定化除锰[J].科技导报,2011,2(9):26-30.(ZHANG Feng jun,WANG Sijia,ZHONG Shuang, et al. Breeding and Use of Immobilized Manganese Bacteria[J]. Science and Technology Review, 2011,2(9): 26-30. (in Chinese))
- [8] 石振华,吴传尧.城市地下水工程与管理手册[K].北京:中国建筑工业出版社,1993:642-671.(SHI Zhen hua,WU Chuan-yao. Manual of Engineering and Management about City Underground[K]. Beijing: China Building Industry Press, 1993: 642-671. (in Chinese))
- [9] K. O. Olanczuk Neyman, R. Bray. Evaluation of the Effectivity of Selected Filter for Iron and Manganese Removal. WATER SUPPLY. 2001, 1(2): 159-165.
- [10] Bray R. Olanczuk Neyman K. The Influence of Changes in Groundwater Composition on the Efficiency of Manganese and Ammonia Nitrogen Removal on Mature Quartz Sand Filtering Beds[J]. Water Supply. 2001, 1(2): 91-98.
- [11] 陈丽芳,李敏.我国地下水除铁除锰技术研究概况[J].福建师范大学学报:自然科学版,2009,25(5):112-117.(CHEN Lirang, LI Min. Removal of Iron and Manganese in Groundwater Survey Technology in China[J]. Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition, 2009, 25(5): 112-117. (in Chinese))
- [12] Brock T D, Msdigan M T, Martinto J M. Biology of microorganisms[J]. Prentice Hall, 1994(7): 909-912.
- [13] Tebo B M. Manganese(0) oxidation in the suboxic zone of the Black Sea[J]. Deep-Sea Res, 1991, 38(2): S883-S905.
- [14] Rott U, Lanberth B. Groundwater clean up by in situ treatment of nitrate, iron and manganese[J]. Water Supply, 1993, 11: 143-153.
- [15] 国家环保总局,《水和废水检测分析方法》编委会.水和废水检测分析方法(第四版)[M].2002:187-188.(State Environmental Protection Administration,《Detection and Analysis Method of Water and Waste Water》Editorial Board. Detection and Analysis Method of Water and Waste Water(the forth edition)[M]. 2002: 187-188. (in Chinese))
- [16] 李培.活性炭负载壳聚糖对香蕉皮果醋的澄清作用[J].实验报告与理论研究,2007,10(5):6-8.(LI Pei. Effects of Chitosan on Clarification of Banana Vinegar Supported on Activated Carbon [J]. Experimental Reports & Theoretical Research, 2007, 10(5): 6-8. (in Chinese))
- [17] 易琼,叶菊招.壳聚糖吸附剂的制备及其性能[J].离子交换与吸附,1996(1):19-26.(YI Qiog, YE Jur zhao. Preparation and Performance of Chitosan Adsorbent [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1996(1): 19-26. (in Chinese))

## • 动态 •

### 南水北调中线河北段工程建设进度第一次联席会议召开

2013年5月3日,国务院南水北调工程建设委员会办公室、河北省政府在石家庄市召开南水北调中线河北段工程建设进度第一次联席会议。国务院南水北调工程建设委员会办公室副主任张野、河北省政府特邀咨询张和共同主持会议并讲话。

本次会议听取了南水北调中线建管局和河北省南水北调办关于工程建设情况的汇报,总结分析了近一段时期河北段工程建设形势,研究协调了影响河北段工程建设进度和安全的重大问题。

张野在讲话中充分肯定了河北境内工程建设取得的成绩。同时指出,在看到成绩的同时,也要清醒认识到,要实现邯石段主体工程年内完工的目标,工程建设进度仍面临不少困难和问题,且随着工程建设新高峰到来和通水目标日益临近,这些困难和矛盾将更加突出。张野强调,如期实现南水北调工程通水目标,既是贯彻落实党中央、国务院决策部署的需要,也是及早发挥工程效益的需要。各参建单位要坚定中线工程2013年完成主体工程建设、2014年汛后通水的目标不动摇,坚决完成工程建设任务。

张和强调,南水北调工程建设已经进入攻坚克难的关键阶段,各级各有关部门要高度重视,真抓实干,确保按期完成任务。要以为人本,实事求是,抓紧研究解决永久征地组卷、新增临时用地方案以及防洪影响处理工程和配套工程推进等问题。