

建筑工程情报资料

第8281号

内部资料

地下水除锰技术

中国建筑科学研究院建筑情报研究所

一九八二年十二月

中国地质出版社

地质部地质研究所

地质部地质研究所

地下水地质学

地质部地质研究所地质研究所地质研究所

一九八二年十二月

前 言

本科研课题系根据国家基本建设委员会《1974~1975年全国工程建设科学技术发展计划(草案)》中有关重点项目,于1979年1月以(78)建发字第576号《工程建设全国通用设计标准规范重点科研项目计划》下达的项目之一,是为增订《室外给水设计规范》中有关“地下水除锰”内容提供科学依据。

科研工作自1978年秋至1982年春,历时三年余。在此期间,本科研组进行了以下几项的工作:

1. 生产调研测试工作

(1) 1979年5~7月期间,对万县、襄樊、南宁、上饶等地8个地下水除铁除锰水厂进行了调研测试;

(2) 1981年3~5月期间,对绵阳、成都、丹棱、南宁、湛江等地地下水除铁除锰水厂进行了调研测试;

(3) 1978~1981年期间,对哈尔滨平房地区、海龙、阿城、新民、磐石等地地下水除铁除锰水厂进行了长期的生产观测工作。

2. 科学研究工作

(1) 哈尔滨平房地区地下水除锰模型试验和生产性试验;

(2) 海龙地下水除锰模型试验和生产性试验;

(3) 德都地下水除锰模型试验;

(4) 九台地下水除锰模型试验;

(5) 南宁地下水除锰模型试验;

(6) 试验室内模型试验。

3. 收集国内外地下水除锰技术资料百余篇。

在上述工作的基础上,已写出“国内地下水除锰技术”和“国外地下水除锰技术”两份专题报告。“地下水除锰技术研究”是综合两份报告的内容,并参考科研和生产测试成果写成的。

本课题组在三年的工作中,曾得到许多部门和单位的协作、支援和帮助,使工作能顺利进行,谨在此致以谢意。

目 录

地下水除锰技术研究	哈尔滨建筑工程学院.....李圭白执笔.....	1
一、概述.....		1
二、地下水中锰的存在形态及其性质.....		2
三、曝气自然氧化法除锰原理.....		5
四、二氧化锰沉淀物的表面胶体化学性质.....		6
五、曝气接触氧化法除锰原理.....		8
六、接触氧化滤层的除锰速率及水质的影响.....		12
七、铁、锰共存时的除锰问题.....		14
八、曝气接触氧化法除锰工艺流程.....		15
九、曝气装置.....		16
十、反应池.....		17
十一、接触氧化除锰滤池.....		18
十二、曝气接触氧化除锰水厂实例.....		19
十三、氯氧化法除锰.....		25
十四、高锰酸钾氧化法除锰.....		26
十五、微生物法除锰.....		27
十六、充氧回灌地层除锰.....		28
十七、文献资料.....		28
国内地下水除锰技术	中国给水排水东北设计院.....刘超执笔.....	29
一、国内地下水除锰技术发展现状.....		29
(一)、含锰地下水的分布及其水质.....		29
(二)、含锰地下水处理概况.....		32
(三)、除锰方法及处理工艺流程.....		32
(四)、含锰地下水的曝气装置.....		33
(五)、反应池、沉淀池.....		35
(六)、除锰滤池.....		35
二、含锰地下水处理试验研究.....		37
(一)、海龙地下水除锰试验.....		38
(二)、德都地下水除锰模型试验.....		52
(三)、哈尔滨平房地区地下水除锰试验.....		54

(四)、叶轮式表面曝气装置模型试验	70
(五)、九台地下水除锰模型试验	78
(六)、新民地下水除锰生产性试验	83
(七)、阿城涤纶厂地下水除锰生产测定	85
(八)、南宁五〇四医院地下水除锰试验	87
三、国内地下水除锰技术经验总结	89
(一)、曝气接触氧化法除锰的过程及其规律	89
(二)、水中铁对除锰的影响	93
(三)、PH 值、碱度和有机物对除锰的影响	96
(四)、工艺流程选择与原水铁锰含量的关系	99
(五)、曝气型式及其设计参数的选择	101
(六)、过滤设备及其主要设计参数	104
四、结束语	114
五、主要参考文献	114
国外地下水除锰技术航空工业部第四规划设计研究院.....范懋功执笔	116
一、地下水中锰的由来及其性质	116
二、除锰的原理及方法	117
三、除锰方法各论	118
(一) 曝气氧化法除锰	118
(二) 曝气接触氧化法除锰	118
(三) 化学氧化法除锰	130
1. 氯化法除锰	131
2. 高锰酸钾法除锰	133
3. 臭氧法除锰	138
(四) 微生物法除锰	139
(五) 其他除锰方法	141
1. 充氧回灌地层除锰	141
2. 离子交换法除锰	142
3. 电解法除锰	142
4. 氧化镁硅藻土过滤法除锰	143
5. 珊瑚砂过滤法除锰	143
6. 煅烧过的碳酸锰矿砂过滤法除锰	143
7. 高含锰量水的除锰	144
8. 氯胺法和锰稳定处理法	144
四、国外地下水除锰设计标准	146
五、参考文献	146

地下水除锰技术研究

哈尔滨建筑工程学院 李奎白执笔

一、概 述

我国具有丰富的地下水资源，但有的地区地下水含有过量的锰，不符合工业和人民生活的要求，称为含锰地下水。

地下水中的锰常以二价锰 $Mn(II)$ 的形式存在。地下水经曝气后，水中的溶解氧能缓慢地将二价锰氧化为难溶于水的高价锰而由水中析出。

锰是人体必需的微量元素之一。一般认为，水中含有少量的锰，对人体并无危害。但近来有人指出，长期饮用含锰量高的水($> 2 \sim 3$ 毫克/升，以 Mn 计)可能有毒害作用。

水中含有过量的锰，使饮用水有金属涩味。锰氧化后由水中析出，能使水色加深，能在物品上生成斑点，影响纺织、印染、造纸、酿造、食品等工业的产品质量。

锰的氧化物沉积于给水管道的，当管中水流速度或水流方向发生变化时，沉积物泛会引起“黑水”现象。锰还能使离子交换树脂“中毒”，对许多水处理工艺有害。

地下水中的锰常与铁共存，多数情况铁的含量高于锰，且铁质易于氧化沉积，所以含铁含锰地下水首先表现出铁质的危害。当水中的铁质被去除后，锰质的危害就突出起来了。

含铁含锰地下水在我国有着广泛的分布。一般，水中锰的含量不超过 $2 \sim 3$ 毫克/升，但最高有达 10 毫克/升的。表1—1为部分地区地下水中铁、锰含量对比情况（共41例）。

地下水中铁、锰含量对比情况

表1—1

含铁量 (毫克/升)	含锰量(毫克/升)				所占 百分率
	<0.5	$0.5 \sim 1.5$	$1.5 \sim 3.0$	>3.0	
<2	3	2	3	1	22.0%
$2 \sim 5$	2	5	1	0	19.5%
$5 \sim 10$	1	4	3	1	22.0%
>10	2	4	3	6	36.6%
所占百分率	19.5%	36.6%	24.4%	19.5%	共计41例

注：表中数字为实例数。

含铁含锰地下水的pH值、绝大多数介于6.0~7.5之间。

我国饮用水水质标准规定，水中铁的含量应不大于0.3毫克/升、锰的含量不大于0.1毫克/升。工业用水因要求不同，规定水中铁和锰含量的标准也不同。若水中铁和锰的含量超过标准，便需对水进行除铁除锰处理。

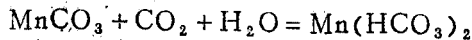
地下水除铁除锰技术的发展已有数十年的历史，除铁技术的发展较快，但除锰技术发展则较慢，这是由于除锰比除铁要困难得多的缘故。我国第一座地下水除铁除锰水厂建于哈尔滨平房地区，是1958年投产的。此后，相继建成了一些地下水除铁除锰水厂，至今已有十余处，如表1—2。

地下水除锰方法，有氧化法、离子交换法、混凝法、稳定处理法等多种，但在我国得到推广使用的主要是曝气接触氧化除锰的方法。这种方法以空气中的氧作为氧化剂，在滤层的接触催化作用下，将水中的二价锰氧化为高价锰并截留于滤层中，从而由水中分离除去。

本文以曝气接触氧化法除锰技术为重点进行阐述。

二、地下水中锰的存在形态及其性质

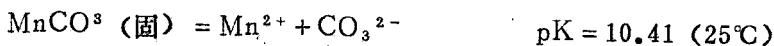
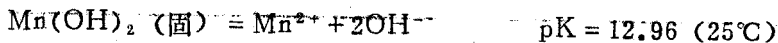
地下水中的锰，通常是由于岩石和矿物中锰的氧化物、硫化物、碳酸盐、硅酸盐等溶解于水所致。例如，含二价锰的菱锰矿(MnCO_3)溶于含碳酸的水中



高价锰的氧化物，如水锰矿(MnOOH)、软锰矿(MnO_2)、黑锰矿(Mn_3O_4)等，在缺氧的还原环境中，能被还原(还原剂为硫化氢等)为二价锰而溶于含碳酸的水中。此外，在富含有机物(如腐质酸等)的水中，还可能存在有机锰。

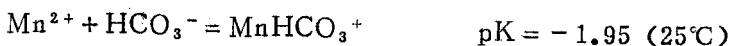
水中的锰可以有从2到7的各种价态，但除了2价和4价锰以外，其他价态的锰在中性的天然水中一般不稳定，所以实际上可以认为不存在；4价锰在天然水中溶解度甚低，而不足为害；所以天然地下水中溶解状态的主要为二价锰。

控制二价锰中溶解度的反应为



由计算可知，当水的pH>11.5时，二价锰的溶解度由 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 控制；当pH<11.5时，溶解度由 MnCO_3 控制。含锰地下水的pH值都介于5~8之间，所以水中二价锰的溶解度由 MnCO_3 控制。图1—1为水中二价锰的溶解度图。

水中二价锰离子可与重碳酸根离子络合，



由于络合反应的平衡常数较大，所以 MnHCO_3^+ 应是二价锰经常存在的形态之一。水中二价锰可写为

我国地下水除铁除锰水厂一览

表 1-2

水厂所在地区 或单位名称	产水量 (米 ³ /时)	工艺流程	水的pH值		含铁浓度 (毫克/升)		含锰浓度 (毫克/升)		建成投产 或改建 年份	附注
			原水	曝气后	原水	滤后	原水	滤后		
哈尔滨伟建机械厂(宿舍区)	360	A—R—F	7.1	7.6	1.6	0.03	1.3	0.03	1958	1973年测定
哈尔滨伟建机械厂	400	A—F	7.1	7.1	1.2	微量	1.2	<0.1	1978	1981年测定
哈尔滨东安机械厂	600	A—R—F	7.1	7.6	1.2	微量	1.4	未检出	1979	1981年测定
阿城黑龙江涤纶厂	230	A—R—F	7.2	7.5	0.5	0.02	1.4	未检出	1979	1981年测定
盘石221医院	36	A—F	7.2	7.5	1~6	痕量	1~2	未检出		1981年测定
海龙×部队	80	A—R—F—F	6.9	7.6	3.1	0.22	5.5	未检出	1979	1979年测定
新民九〇六库	42	AR—F—F	6.8	7.4	6.0	0.06	1.0	未检出	1981	1981年测定
万县武江机械厂	54.3	A—R—F	7.0	7.2	3.6	0.1	1.0	未检出	1977	1979年测定
丹棱自来水公司	53.4	A—F	6.7	7.1	9.2	微量	0.4	未检出		1981年测定
襄樊汉江机械厂	99.3	A—R—F	7.0	7.7	3.0	0.08	0.28	未检出	1971	1979年测定
上饶×部队	9	A—F	6.5	6.9	3.0	0.02	0.36	未检出	1971	1979年测定
南宁广西医学院	110	A—F	7.1	7.4	5.0	0.02	1.4	未检出	1978	1979年测定

注: A—曝气装置; R—反应池; F—过滤池; AR—表面曝气池

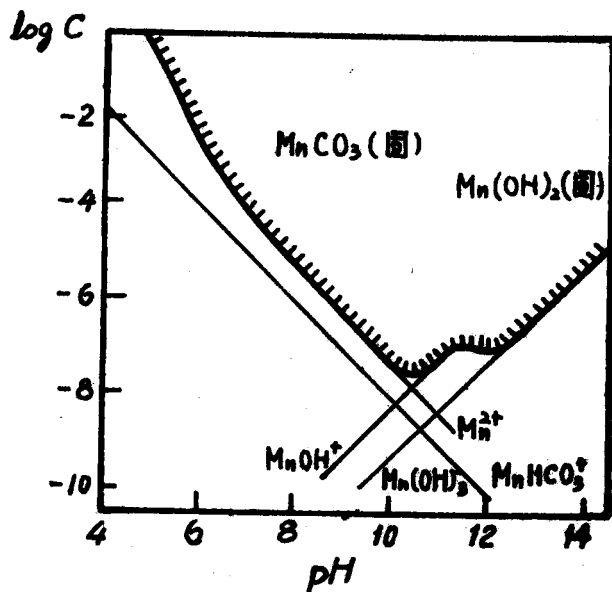


图 1—1 水中二价锰的溶解度图

$$[\text{Mn}(\text{II})] = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnHCO}_3^+]$$

图 1—2 为 $\text{Mn}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的稳定区图，它是依据地下水的碳酸平衡、锰的水解络合平衡、溶解沉淀平衡和氧化还原平衡关系建立的，它综合反映了地下水中锰的存在形态和转化趋势。

前已述及，铁和锰常在地下水中共存，这是由于铁和锰的性质十分相近的缘故。锰和铁的原子序数分别为 25 和 26，原子量分别为 54.94 和 55.85，外层电子构型分别为 $3d^5 4s^2$ 和 $3d^6 4s^2$ ，二价离子半径分别为 $0.8\text{\AA}$ 和 $0.75\text{\AA}$ ，所以，锰与铁的许多性质相近。

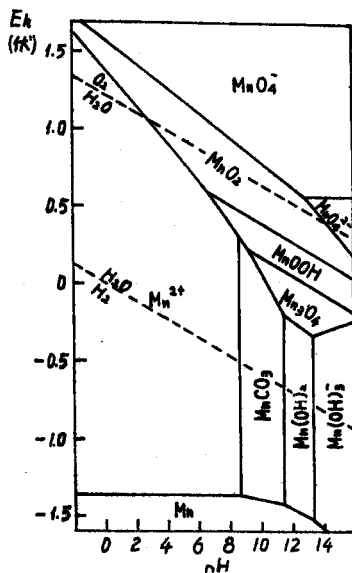


图 1—2 $\text{Mn}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的稳定区图

图1—3为氧、锰和铁三者的氧化还原电位与水的PH值的关系。由图可见，铁和锰的氧化还原电位比氧低，即它们能被水中溶解氧氧化。所以，水中不含溶解氧，是二价铁和二价锰在地下水中稳定存在的条件。

由图1—3可见，铁的氧化还原电位比锰低，故易于为水中溶解氧所氧化。水中溶解氧与铁或锰的氧化还原电位差随pH值的升高而增大，所以提高水的pH值，有利于铁或锰的氧化。

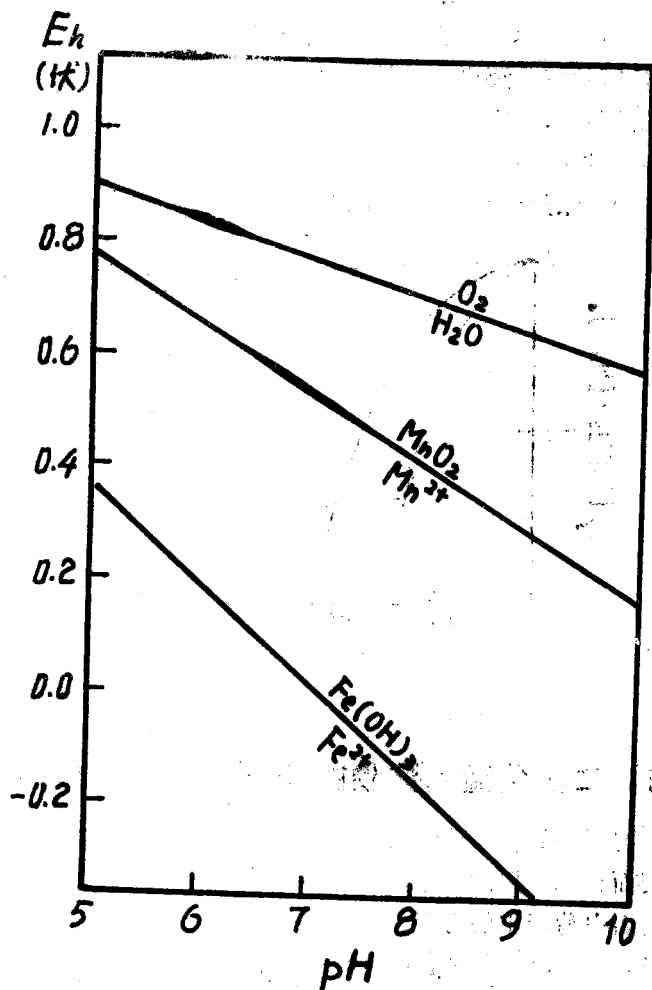
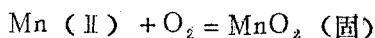


图1—3 O_2 、 Mn 、 Fe 的氧化还原电位与pH关系

三、曝气自然氧化除锰原理

按照传统理论，含锰地下水曝气后，水中的二价锰能被溶解氧氧化为高价锰（主要为二氧化锰），



由于反应生成物 MnO_2 对反应有催化作用，故该反应为自动催化反应，其动力学模式为

$$-\frac{d[\text{Mn(II)}]}{dt} = k_0[\text{Mn(II)}] + k[\text{Mn(II)}][\text{MnO}_2]$$

式中 k_0 ——均相氧化速度常数,

k ——接触氧化速度常数。

图1—4为水中二价锰的氧化速率曲线。由图可见,当 $\text{pH} > 9.0$ 时,氧化速率才明显加快。一般,当 $\text{pH} > 7.0$ 时,地下水中二价铁的氧化速率已较快。所以,在相同的 pH 值条件下,二价锰的氧化要比二价铁慢得多。

曝气自然氧化法除锰,要求将水的 pH 值提高到9.5以上,为此需对含锰地下水进行碱化,而使处理后水的 pH 值过高,超过了国家饮用水水质标准($\text{pH} = 8.5$),所以还要对水进行酸化处理,结果使水的处理流程复杂,制水成本很高。

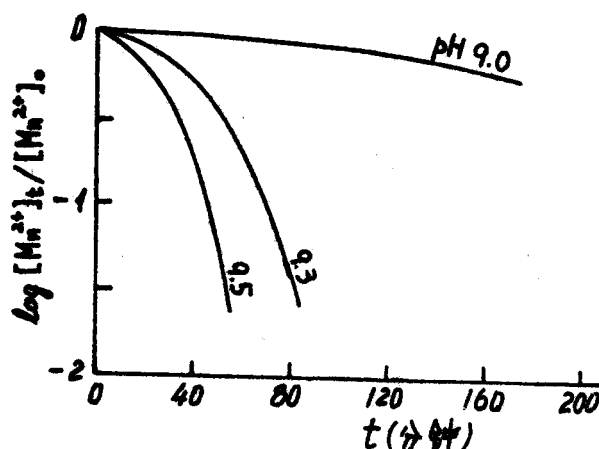


图1—4 水中二价锰的氧化过程曲线

四、二氧化锰沉淀物的表面胶体化学性质

水中金属氧化物或氢氧化物最重要的表面胶体化学特性是表面带有电荷,这是由于水分子与氧化物表面相互作用的结果。

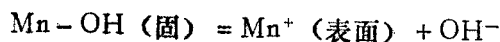
金属氧化物表面电荷产生的机理:

1. 氧化物表面水合产生羟基表面 $\text{Mn}-\text{OH}$ 。这是由于暴露于晶格表面的阳离子与水中的 OH^- 络合,或晶格表面 O^{2-} 与质子 H^+ 络合的结果;

2. 氧化物的羟基表面离解。 $\text{Mn}-\text{OH}$ 表面上的质子 H^+ 比水中的 H^+ 更活泼,更易离解;随 pH 值不同,可发生表面的两性离解,即酸性离解



和碱性离解

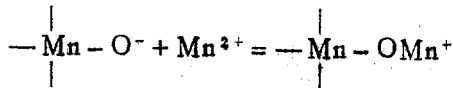


可见水中 H^+ 和 OH^- 是高价锰氧化物的表面电位决定离子,其表面电荷的正负和大小,

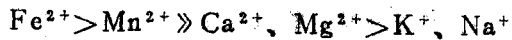
取决于氧化物表面对 H^+ 和 OH^- 的吸附平衡。改变水中 H^+ 和 OH^- 的浓度，就能改变锰氧化物表面电荷的状况，所以水的PH值对氧化物表面的情况有重大影响。

调节水的PH值，恰使氧化物表面的正负电荷相等，表面电位为零，称为等电点，以符号 PH_0 表示。二氧化锰沉淀物的等电点 $PH_0 = 2.8 \pm 0.3$ 。当溶液的PH值高于等电点时（ $PH > PH_0$ ），氧化物表面发生酸性离解，而致表面电荷为负；当溶液的PH值低于等电点时（ $PH < PH_0$ ），氧化物表面发生碱性离解，而致表面电荷为正。对含锰地下水，一般水的 $PH = 5 \sim 8$ ，即高于二氧化锰的等电点，所以二氧化锰为负电荷表面。

氧化物呈负电荷表面时，能对水中阳离子进行离子交换吸附；氧化物呈正电荷表面时，能对水中阴离子进行离子交换吸附，这是由于静电作用而发生表面络合反应的缘故。二氧化锰为负电荷表面，能吸附水中的二价锰离子。



实验表明，二氧化锰对二价锰离子的吸附是一种离子交换吸附，吸附速度很快，且符合郎格谬尔（Langmuir）吸附等温式。二氧化锰对二价锰离子和二价铁离子都有强烈的吸附作用，对阳离子的离子交换吸附顺序为



二氧化锰对二价锰离子有较大的吸附容量，且吸附容量随PH值的升高而增大，如图1—5所示。由图可见，当 $PH > 7$ 时，吸附容量增大十分迅速。

高价锰氢氧化物另一个重要的表面胶体化学性质，是对二价锰离子的氧化反应具有催化作用。实验表明，地下水曝气后二价锰的氧化速度因 MnO_2 的存在而加快；二价锰开始氧化缓慢，而一旦二氧化锰沉淀物形成，氧化就大大加快。

二氧化锰沉淀物的催化过程，首先是吸附水中的二价锰离子，

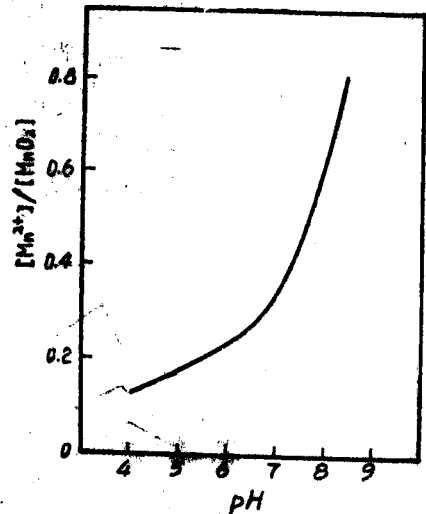
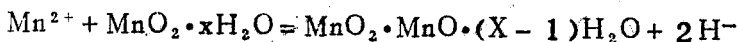
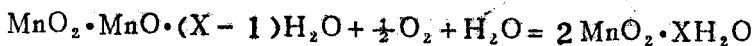


图1—5 MnO_2 对 Mn^{2+} 的吸附容量与pH关系



被吸附的二价锰在二氧化锰沉淀物表面被溶解氧氧化，使催化剂得到再生，



由于二氧化锰沉淀物的表面催化作用，使二价锰的氧化速度较无催化剂时的自然氧化显

著加快。由于反应生成物是催化剂，所以二价锰的氧化是自动催化反应过程。

以上认为二氧化锰是催化剂，是传统理论的观点。

五、曝气接触氧化法除锰原理

含锰地下水曝气后经滤层过滤，能使高价锰的氢氧化物逐渐附着在滤料表面上，形成锰质滤膜，使滤料成为黑色或暗褐色的“锰质熟砂”。这种自然形成的熟砂具有接触催化作用，能大大加快氧化速度，使水中二价锰在比较低的 PH 条件下就能被溶解氧氧化为高价锰而由水中除去。这种在熟砂接触催化作用下进行的氧化除锰过程，称为曝气接触氧化法除锰。

在滤料表面逐渐形成的具有催化活性的氢氧化锰滤膜，称为“锰质活性滤膜”；形成滤膜的过程，称为滤料的“成熟”过程；形成滤膜的时间，称为滤层的成熟期。滤料的成熟过程是一个比较缓慢的过程。

图 1—6 为新滤料的成熟过程。由图可见，新滤料具有一定的除锰能力，这是由于新滤料能吸附水中的二价锰离子的缘故。有的新滤料如石英砂，对二价锰离子的吸附能力很低，且随着吸附逐渐趋于饱和，除锰能力也随之降低，滤后水含锰量也随时间逐渐增高。新滤料表面开始时没有锰质活性滤膜，故也没有接触氧化除锰能力，但随着除锰过程的进行，在滤料表面逐渐生成最初的锰质滤膜。滤料表面锰质活性滤膜的除锰过程，首先是水中二价锰被滤膜吸附，然后再被溶解氧氧化。一般，吸附过程十分迅速，而氧化过程比较缓慢，所以氧化就成为反应的控制步骤。被滤膜吸附的二价锰氧化水解后，又生成新的活性滤膜物质参加反应，所以锰质活性滤膜的除锰过程，也是一个自动催化反应过程。开始，滤料表面生成的滤膜物质很少，故接触氧化除锰能力也很小，这时滤层以吸附除锰为主。随着时间的推移，滤料表面的滤膜物质愈积愈多，滤层的接触氧化除锰能力也愈来愈强。当接触氧化除锰能力的增加速率超过了吸附除锰能力的衰减速率时，滤层出水含锰量便开始下降，从而使出水含锰量过程线出现一个峰值。峰值以后，滤层

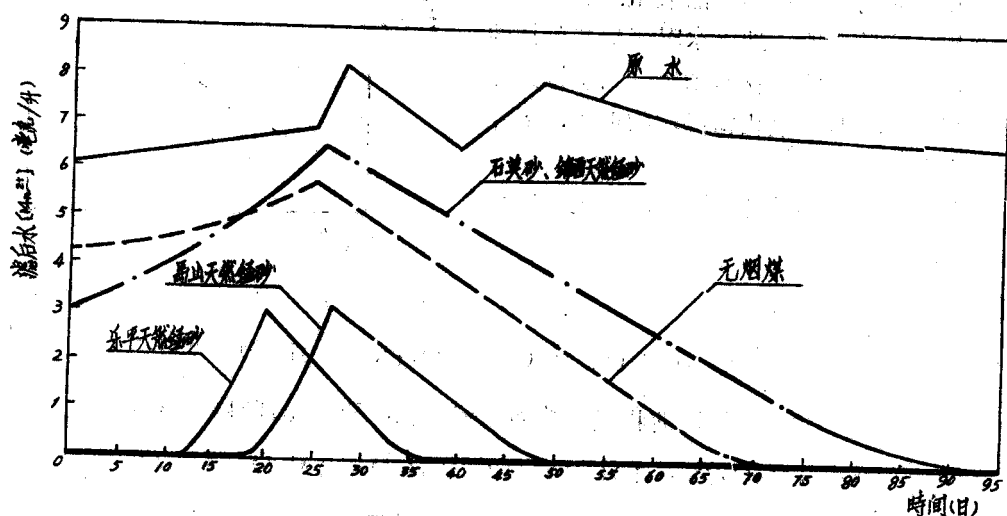


图 1—6 新滤料的成熟过程

便以接触氧化除锰为主。当出水含锰量降至要求浓度（<0.1毫克/升）以下时，便认为滤层已趋于成熟。

图1—6中还绘出了几种不同新滤料的成熟情况。滤料品种不同，吸附能力也不同。石英砂和无烟煤的吸附能力很小，只能吸附去除少量的锰。乐平锰砂和马山锰砂的吸附能力很高，开始能将水中二价锰完全吸附除去，只有当吸附趋于饱和时，出水含锰量才逐渐增高。乐平锰砂和马山锰砂有很高的吸附容量，可能和它们富含高价锰的氧化物有关。石英砂和无烟煤不含高价锰的氧化物，所以吸附容量很低。锦西锰砂虽含有一定数量的锰，但高价锰的含量很低，故吸附容量也很小。

由图1—6可见，乐平锰砂、马山锰砂等滤料不仅吸附容量大，并且滤层成熟得较快，成熟过程中出水含锰量峰值也较小；相反地，石英砂、无烟煤、锦西锰砂等滤料不仅吸附容量小，且滤层成熟的也较慢，出水含锰量峰值亦较高。但滤层成熟以后，滤料主要只起锰质活性滤膜载体的作用。所以，不同品种的滤料的除锰作用，可能只在滤层成熟以前有差别，俟滤层成熟以后，就不再有大的差别了。

上面所述，为锰质活性滤膜接触氧化除锰的原理。“锰质活性滤膜”的提出，使人们对接触氧化除锰原理的认识又加深了一步。

作为催化剂的锰质活性滤膜的化学组成，经分析除主要含有锰以外，尚含有铁、硅、钙、镁等元素。表1—3为三则实例。

锰质活性滤膜的化学组成 表 1—3

水厂所在地区和单位名称	Mn (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
海龙×部队	35.33	10.58	18.42	2.40	痕量
万县武江机械厂	22.39	26.99	9.14	4.40	0.72
随县缫丝厂	18.7	18.7	21.9	Ca, Mg总重<9.3%	

传统理论认为，催化剂是二氧化锰，其吸附和催化反应如上节所述。

近来有人认为催化剂不是二氧化锰，而是浅褐色的α型Mn₃O₄（可写成MnO_x，X=1.33），并发现它并非是一种单一物质，而可能是黑锰矿（X=1.33~1.42）和水黑锰矿（X=1.15~1.45）的混合物。如果水中溶解氧浓度过高，四氧化三锰会逐渐氧化为二氧化锰而失去催化活性。其他的氧化剂，如高锰酸钾也能使催化剂氧化为二氧化锰而失效。碳酸锰MnCO₃是催化剂的另一种抑制剂。在高碱度水中，提高PH值而致碳酸锰在催化剂表面沉淀，催化活性就会降低。还认为，吸附于催化剂表面的二价锰离子并不与溶解氧发生反应，而是吸附于表面的氧与溶液中的二价锰反应。水中二价锰在接触催化作用下的总反应式为，

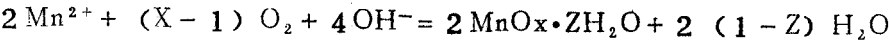


图1—7为用红外分光光度计以溴化钾压片法求得的乐平锰砂①、马山锰砂②，武宣

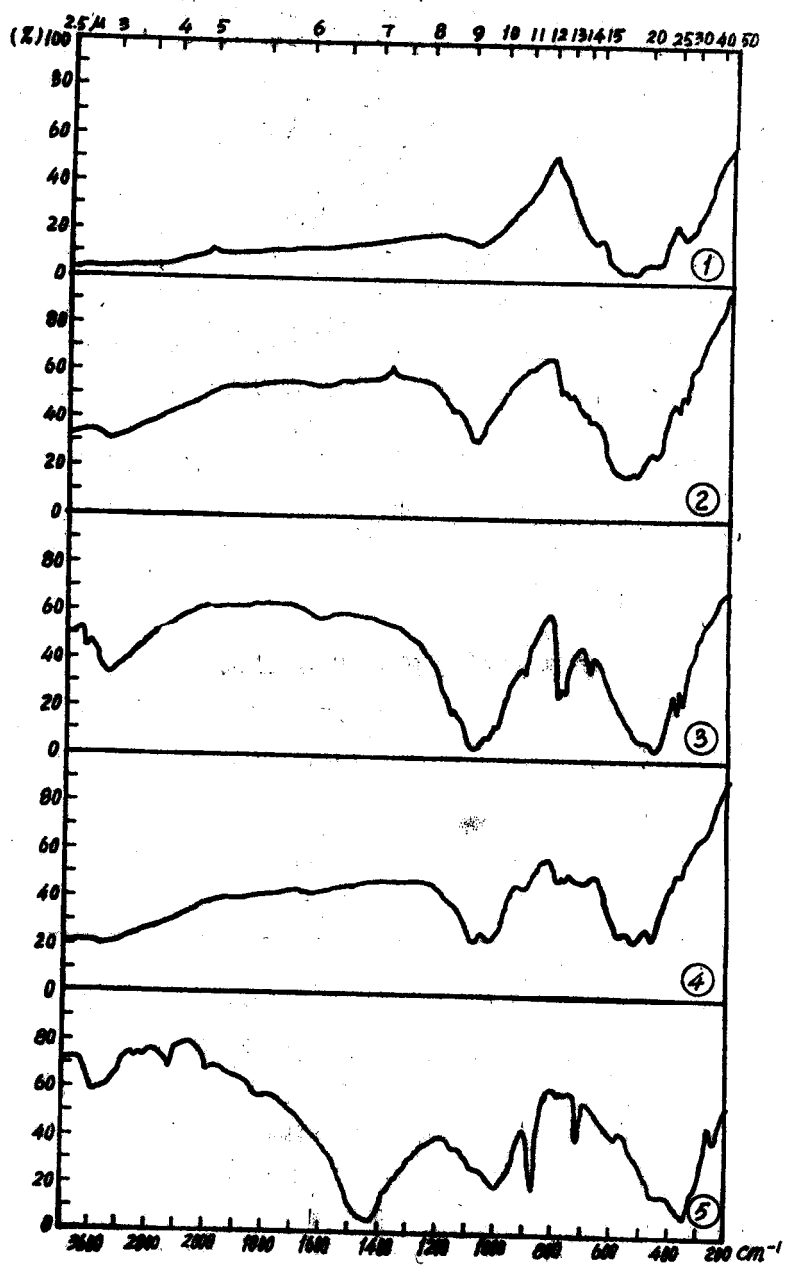


图 1-7 几种天然锰砂的红外光谱图[2]

①乐平锰砂；②马山锰砂；③武宣锰砂；④湘潭锰砂；⑤锦西锰砂

锰砂③、湘潭锰砂④和锦西锰砂⑤的红外光谱图。表1—4为各种 MnO_x 、 $MnCO_3$ 、 SiO_2 的红外光谱特征吸收带表。对照图7和表4，对各种天然锰砂的红外光谱指纹区的特征吸收峰进行分析，可知，乐平锰砂和马山锰砂的红外光谱与黑锰矿 Mn_3O_4 的红外光谱近似；湘潭锰砂具有 Mn_3O_4 、 MnO_2 和 SiO_2 的特征吸收峰，但以 Mn_3O_4 为主；武宣锰砂具有 $r-MnO_2$ 、 Mn_3O_4 、 SiO_2 的特征吸收峰，但以 $r-MnO_2$ 为主，锦西锰砂的红外光谱与 $MnCO_3$ 的红外光谱相似。^[2]

前已述及， Mn_3O_4 是催化剂。乐平锰砂、马山锰砂和湘潭锰砂主要含 Mn_3O_4 ，可能是成熟较快。成熟期较短的原因；武宣锰砂含 Mn_3O_4 很少，成熟较慢；锦西锰砂几乎不含 Mn_3O_4 ，成熟最慢。

红 外 光 谱 特 征 吸 收 带 表 1—4

名 称	特征吸收峰波数位置及吸收带形状	资料来源
软锰矿 $\beta-MnO_2$	550~535 b、Sn 420~400 m、b、Sh 340~320 m、b、Sh	(1)
斜方锰矿 $r-MnO_2$	700~680 b、Sh 600~500 VS、Vb 498~470 S、Vb	(1)
黑锰矿 Mn_3O_4 ($MnO_{1.33}$)	1150 m 1105 Sh 1087 m b 1050 Sh 1015 Sh 728 Sh 602 VS、b 525~520 S、Vb 475~460 S、b 418~S、b	(1)

续表 1—4

名 称	特征吸收峰波数位置及吸收带形状	资料来源
菱锰矿 MnCO_3	1450 VS、b 865 S、Sp 730 m、Sp 320 VS、b	(2)
MnO_2	670~650 S、b 430~400 m 370~350 m	(2)
SiO_2	1090 VS、b 800 W 470 m	(2)

注：表中VS、S、m、W表示红外吸收峰的吸收强度；b、Vb、Sh、SP表示红外吸收峰的形状。

VS——很强，吸收率大于80%；

S——强，吸收率小于80%；

m——中等，吸收率小于40%；

W——弱，吸收率小于20%；

SP——尖锐；

Sh——肩状；

b——宽；

Vb——很宽。

资料来源：(1) J. A. Gadsden, *Infrared Spectra Of minerals and related inorganic compounds*, 1975.

(2) Richard A. Ngquist, Ronald O. Kagel:
Infrared spectra of inorganic compounds, 1971.

六、接触氧化滤层的除锰速率及水质的影响

试验表明，接触氧化滤层的除锰速率，与水中二价锰离子的浓度有一级反应的关系

$$-\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = K[\text{Mn}^{2+}]$$

当水中的溶解氧浓度在1~10毫克/升时，滤层的除锰速率与溶解氧浓度为零级反应，这时氧占有的表面为一定值；当溶解氧浓度小于1毫克/升时，氧占有的表面减小，K值降低；当溶解氧浓度大于10毫克/升时，催化剂被氧化，K值也逐渐降低。