

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.09.004

通量对膜法除锰工艺净水特性及阻力变化的影响

汪锐¹, 胡惠秩¹, 邵森林²

(1. 湖北大学 环境资源学院, 湖北 武汉 430062; 2. 武汉大学 土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 超滤工艺在处理含锰原水时,膜表面会沉积具备催化功能的锰氧化物,形成锰质活性滤饼层,该滤饼层在具备一定催化除锰效果的同时,也带来了严重的膜污染。为了更好地利用锰质活性滤饼层,提升超滤工艺的除锰性能,考察了通量为5、10、15和20 L/(m²·h)时超滤系统中活性滤饼层对Mn²⁺的去除效果及阻力变化趋势。结果表明,在5 L/(m²·h)通量条件下,锰质活性滤饼层既保证了对Mn²⁺的高效去除,又维持了较低的过滤阻力;而高通量的活性滤饼层的过滤阻力则迅速增长。在对活性滤饼层的组成和形貌进行分析后发现,低通量条件下,滤饼层中锰氧化物的粒径更大,结构也更加疏松,因此维持着低阻力。由于锰氧化物的接触氧化作用,其自身能够形成团块,使滤饼层表现出非均质的结构;与高通量相比,低通量条件下较长的接触时间使该结构更易形成和保持,从而极大地减缓了水力阻力的增加。

关键词: 除锰; 超滤; 通量; 膜污染; 滤饼层结构; 分散式供水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)09-0026-07

Effect of Flux on Manganese Removal and Hydraulic Resistance in a Membrane-based Manganese Removal Process

WANG Rui¹, HU Hui-zhi¹, SHAO Sen-lin²

(1. Faculty of Resources and Environmental Science, Hubei University, Wuhan 430062, China;
2. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In an ultrafiltration process, manganese oxides with catalytic activity are deposited on the membrane surface to form an activated cake layer, which has catalytic ability to remove manganese. However, the cake layer can cause severe membrane fouling. To better utilize the activated cake layer to enhance the Mn²⁺ removal, the effect of Mn²⁺ removal by activated cake layer and the resistance trends in ultrafiltration system were investigated at fluxes of 5 L/(m²·h), 10 L/(m²·h), 15 L/(m²·h) and 20 L/(m²·h). The results showed that at the flux of 5 L/(m²·h), the ultrafiltration system not only achieved high Mn²⁺ removal, but also had essentially no increase in hydraulic resistance. Contrarily, the hydraulic resistance of the activated cake layer increased rapidly at high fluxes. The analysis of the composition and morphology of the activated cake layer has revealed that under low flux conditions, the particle size of manganese oxides in the cake layer was larger, and the structure was sparser. This, in turn, contributed to maintaining a low hydraulic resistance. Moreover, due to the adsorption and oxidation by manganese

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070147)

通信作者: 邵森林 E-mail: shaosenlin@whu.edu.cn

oxide, it could form agglomerates by itself, so that the cake layer exhibited a heterogeneous structure. This structure could be effectively formed and maintained at low fluxes, and thus greatly slowing down the increase of hydraulic resistance.

Key words: manganese removal; ultrafiltration; flux; membrane fouling; cake layer structure; decentralized water supply

锰是饮用水源中的主要污染物之一,它不仅影响水的外观和口味,还会诱发多种神经系统疾病,如阿尔茨海默病和亨廷顿病等^[1]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)明确指出自来水中锰的浓度限值为 0.1 mg/L。滤池是水处理工艺中常见的 Mn^{2+} 去除单元^[2],其利用滤料表面负载的活性滤膜,在催化氧化作用下将溶解态 Mn^{2+} 转化为固态锰氧化物,从而实现锰的去除^[3]。滤料表面的活性滤膜以高价锰氧化物为主,通过锰氧化物的吸附氧化能力,能够不断捕获进水中的 Mn^{2+} 并将其氧化为高价锰氧化物固定到滤膜上。在 Mn^{2+} 去除的过程中滤料上的活性滤膜不断自我更新^[4],这是 Mn^{2+} 维持长效去除的关键。

超滤工艺目前已广泛应用于饮用水处理中。当采用超滤组合工艺处理含 Mn^{2+} 的原水时,膜表面不可避免地会沉积锰氧化物,这些锰氧化物是超滤膜污染的重要来源^[5]。含锰氧化物的滤饼层需要通过频繁的化学清洗来控制阻力,这成为了超滤工艺运行的瓶颈问题。但是,近期研究表明^[6],在重力驱动的超滤系统中,膜表面含有锰氧化物的活性滤饼层具有一定的除锰能力^[7],这是因为截留的锰氧化物具备良好的催化活性,可以类似于滤料表面的活性滤膜实现 Mn^{2+} 的催化氧化。同时,在实验过程中,即使锰氧化物在膜表面不断地积累,其滤饼层的过滤阻力也可以长期稳定在较低的水平^[8]。因此,有可能实现锰质活性滤饼层的“变害为利”,在稳定的过滤阻力下,利用其去除进水中的溶解态 Mn^{2+} 。鉴于通量可以决定流过锰质活性滤饼层的溶解态 Mn^{2+} 的量,影响 Mn^{2+} 接触氧化反应的速率,从而改变锰氧化产物在膜表面的沉积量,所以通量的大小对锰质活性滤饼层除锰特性及阻力变化过程可能起到重要作用。

基于上述讨论,笔者考察了不同通量条件下,锰质活性滤饼层的形成过程、 Mn^{2+} 去除特性和阻力变化,并通过与滤饼层组成和结构建立联系,阐明

通量对锰质活性滤饼层形成过程的影响,及其对 Mn^{2+} 去除特性和阻力变化的调控机理,从而为超滤膜污染的控制和分散式饮用水除锰工艺的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 超滤系统与进水水质

实验装置如图 1 所示。UP150 超滤膜为聚醚砜材质(Microdyn-Nadir,德国),其在 20 °C 时的透水性能为 $(7.83 \pm 1.16) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。超滤膜在使用前先置于 25% 异丙醇溶液中浸泡 12 h,然后通过纯水洗净。膜组件用有机玻璃制作,有效过滤面积为 33.2 cm^2 。



图 1 超滤系统示意

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration system

进水为经过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜预处理的自来水,以减轻水中胶体和颗粒物带来的膜污染,并添加 2 mg/L 的 MnSO_4 (以 Mn^{2+} 计)来模拟受到锰污染的水源。在系统对 Mn^{2+} 的去除效果达到稳定时添加 4 种微量有机物(阿特拉津、西玛津、吉非罗齐和磺胺甲恶唑),浓度均为 10 mmol/L。

超滤系统由进水箱、膜装置、数字压力表和蠕动泵构成,组件之间通过硅胶管连接。4 组超滤系统的通量分别设置为 5、10、15 和 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时启动并定期监测水质、压力和滤饼层形貌,整个过

滤过程中不进行任何物理和化学清洗。实验开始时,在进水中接种少量锰氧化菌,以加快膜法除锰工艺的启动速度。

1.2 水质检测手段与分析方法

进出水中的 Mn^{2+} 浓度使用甲醛肟分光光度法(HJ/T 344—2007)检测。4种微量有机物先经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜预处理,再使用配有 Prep-C18 柱(内径、长度和粒径分别为 4.6 mm 、 250 mm 和 $5\text{ }\mu\text{m}$)的 HPLC 系统(Agilent, 美国)检测。西玛津、阿特拉津、磺胺甲恶唑、吉非罗齐的进样量均为 $100\text{ }\mu\text{L}$,流动相分别为 30% 纯水/70% 甲醇、30% 纯水/70% 甲醇、60% 纯水/40% 乙腈、25% 醋酸(0.5%)/75% 甲醇(在分析前均需经超声处理 30 min),检测波长分别为 235、235、272、276 nm,出峰时间分别为 4.2、5.3、4.0、7.2 min。

通量(J)和总水力阻力(R_t)之间的关系可以近似使用达西定律来描述,如式(1)所示。 R_t 由膜的固有阻力(R_m)、不可逆阻力(R_i)和滤饼层阻力(R_c)构成,考虑到内部不可逆阻力的占比相对较低($R_i/R_c < 0.1$),滤饼层的比阻力(R_{sc})可以近似采用式(2)进行计算。

$$J = \text{TMP}/(\mu \cdot R_t) \quad (1)$$

$$R_{sc} = R_c/d \approx (R_t - R_m)/d \quad (2)$$

式中: J 是超滤系统运行通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;TMP是超滤系统的跨膜压差, kPa; μ 是水的黏度, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; R_{sc} 是滤饼层比阻力, m^{-2} ; d 是滤饼层厚度, μm 。

滤饼层中的胞外聚合物(EPS)通过超声-离心法提取,先将样品置于冰水浴条件下使用细胞破碎机超声处理 15 min,再于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ }000g$ 条件下使用冷冻离心机离心 10 min,之后分别采用硫酸-苯酚法、BCA 试剂盒测定多糖(PS)和蛋白质(PN)含量。

测定滤饼层中的锰含量时,先取定量样品加入稀盐酸溶解,然后调节 pH 至中性,使用甲醛肟分光光度法测定。粒径分析使用超纯水作为分散介质,在循环泵速度为 $1\text{ }600\text{ r/min}$ 的条件下使用激光粒度分布仪(Bettersize2000E, 中国)检测。通过光学相干断层扫描(OCT, 美国)在线观测不同通量及不同时期滤饼层形态结构的演变;滤饼层厚度则先使用 ImageJ 1.50i 进行图片的二值化处理,然后通过软件 Matlab 计算。

2 结果与讨论

2.1 不同通量下锰质活性滤饼层的除污特性

实验期间进水的 Mn^{2+} 浓度基本稳定在 2 mg/L ,在 5、10、15 和 $20\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 通量条件下,经过超滤系统处理后, Mn^{2+} 去除率在第 31 天分别为 95.5%、62.9%、47.7% 和 31.5%,并在第 55 天依次达到 100%、98.5%、97.7% 和 85.8%(见图 2),这表明锰质活性滤饼层对 Mn^{2+} 有着较好的去除效果。在实验过程中,膜表面从白色逐渐变成了黑褐色,而相应 Mn^{2+} 的去除率不断增加。溶解态 Mn^{2+} 在活性滤饼层中被氧化为固态锰氧化物,构成滤饼层的一部分,并成为后续 Mn^{2+} 氧化过程中的催化剂,加快滤饼层的成熟^[9]。低通量条件下,锰质活性滤饼层的除锰能力提升得更快,这可能是因为 Mn^{2+} 与活性滤饼层的接触时间更长(滤饼层厚度/通量)^[10]。在活性滤饼层成熟后(去除率接近 100%)进行了约一年的测试,发现 Mn^{2+} 的去除效果能够保持长期稳定,这说明负载有锰质活性滤饼层的超滤装置可以单步实现 Mn^{2+} 的长效去除。

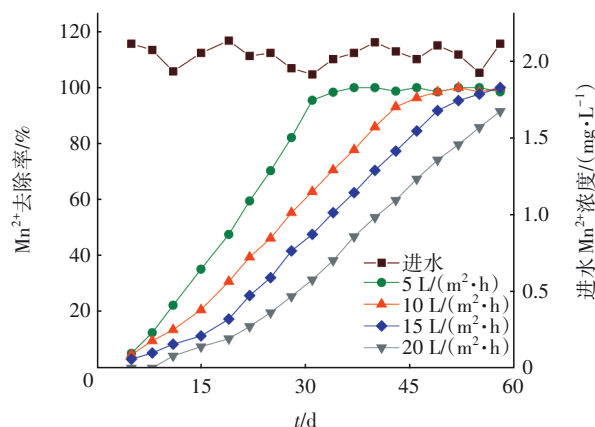


图2 不同通量下超滤系统对 Mn^{2+} 的去除效果

Fig.2 Effect of flux on Mn^{2+} removal in ultrafiltration system

当超滤系统对 Mn^{2+} 的去除效果趋于稳定时,在 $5\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 通量下测试了锰质活性滤饼层对阿特拉津、西玛津、吉非罗齐和磺胺甲恶唑的去除效果。结果表明,锰质活性滤饼层对上述微量有机物也兼具一定的去除能力,其去除率分别为 23.3%、54.1%、8.6% 和 0.5%。滤饼层中的高价态锰氧化物具备较强的吸附和氧化能力^[11],能够有效吸附多种微量有机污染物^[12],并将其氧化为无毒性的小分子物质^[13]。但受到滤饼层中锰氧化物含量和吸附

次序的影响^[7],锰质活性滤饼层对这四种微量有机物的去除效果表现出显著差异,如磺胺甲恶唑的去除率仅为0.5%。

2.2 不同通量下锰活性滤饼层的过滤阻力变化

不同通量下超滤系统跨膜压差的变化如图3所示。随着超滤系统运行时间的推移,20 L/(m²·h)通量条件下的跨膜压差呈指数型增长,在第42天时便达到了85.4 kPa,而同期5 L/(m²·h)通量的跨膜压差仅为2.5 kPa,即低通量下的锰质活性滤饼层可以维持低阻力且不增加。

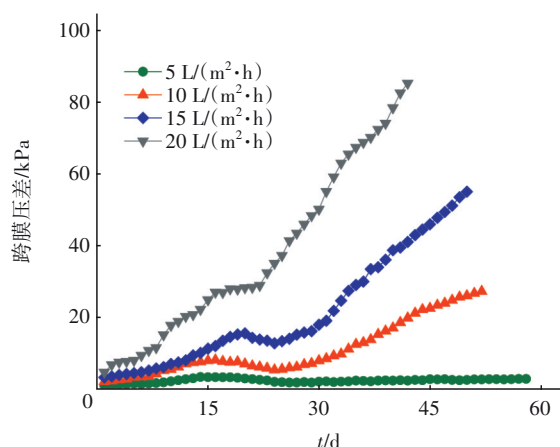


图3 不同通量下超滤系统的跨膜压差变化

Fig.3 Transmembrane pressure variation of ultrafiltration system at different fluxes

值得注意的是,实验中未采用任何物理和化学清洗手段,也就是说过滤过程中无需任何维护。考虑到偏远农村的水处理设施往往维护难度较大,低通量超滤的低维护特点可以较好地满足这些地区对水处理设施的要求。尽管5 L/(m²·h)与目前大型自来水厂超滤工艺所采用的约30 L/(m²·h)相比偏低,会成倍增加超滤膜的使用面积,但是,对于小型水处理设施来说,膜材料成本占总成本的比例相对较低,因此经济可行性较高。

实验终点对超滤系统的阻力分布进行了分析,发现水力阻力的主要来源是滤饼层阻力(见图4)。在装置运行的过程中,粒径较大的物质被超滤膜截留并且不断积累,微生物群落也逐渐达到滤饼层内有机物所能供养的最大数量级,它们产生的胞外聚合物与锰氧化物之间相互黏合,使得滤饼层阻力快速增长^[6]。此外,高通量条件下的低去除率和高跨膜压差也带来了更严重的膜污染,如残留的Mn²⁺在膜孔孔道内被氧化所导致的膜孔堵塞。

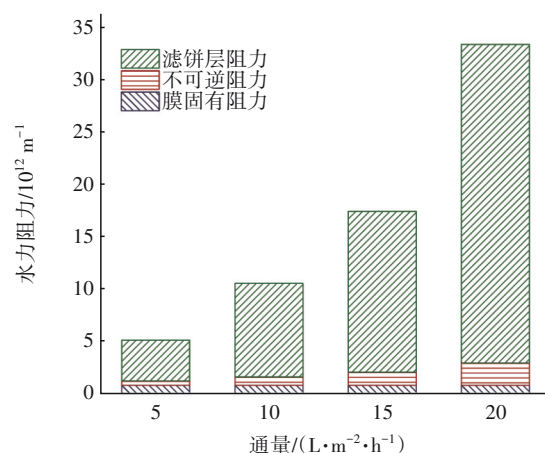


图4 不同通量下超滤系统的水力阻力分布

Fig.4 Hydraulic resistance distribution of ultrafiltration system at different fluxes

滤饼层厚度的增长速率与通量呈正相关,但这并不意味着不同通量下水力阻力的差异仅是滤饼层厚度的不同所致。如图5所示,20 L/(m²·h)通量下的比阻力(水力阻力/厚度)要远大于5 L/(m²·h),即前者的滤饼层要比后者更加密实。而且20 L/(m²·h)通量下的比阻力表现出持续增长的趋势,5 L/(m²·h)通量下的比阻力则较为稳定^[14],这进一步说明了低通量条件下锰质活性滤饼层的过滤阻力可以维持稳定。

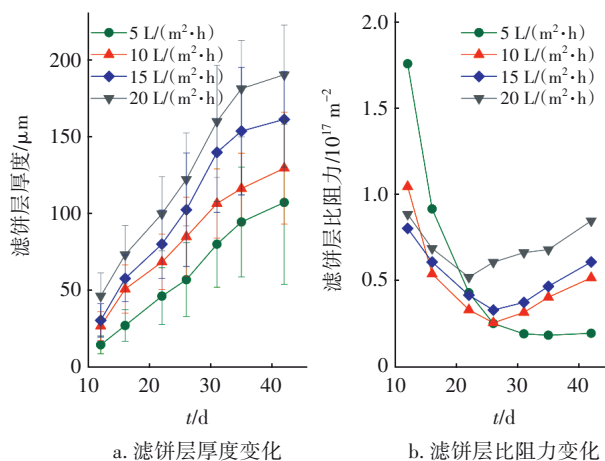


图5 不同通量下滤饼层厚度和比阻力变化

Fig.5 Variation of thickness and specific resistance of cake layer

2.3 滤饼层物质组成分析

为了进一步探究低通量条件下滤饼层过滤阻力稳定的原因,在实验终点分析了不同通量条件下锰质活性滤饼层的组成,结果见图6。可以看到,运行通量越低,滤饼层中微生物含量(以ATP衡量)和

EPS含量也越低。Derlon等人的研究指出,微生物所产生的EPS是滤饼层过滤阻力的关键来源^[15],更少的EPS和ATP可在一定程度上解释低通量下活性滤饼层的低阻力。

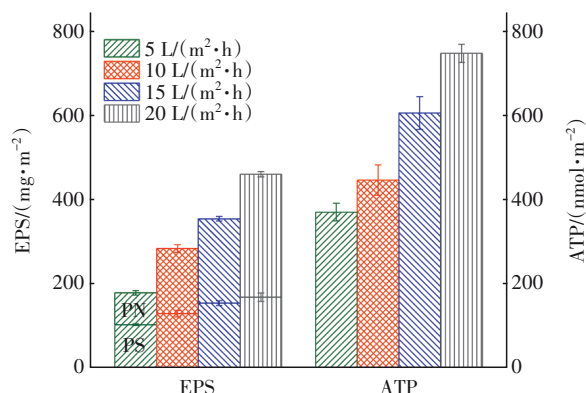


图6 不同通量下滤饼层中EPS与微生物含量

Fig.6 EPS and microbial content in the cake layer at different fluxes

锰氧化物作为滤饼层的重要组成部分之一,其带来的膜污染是影响超滤系统能否稳定运行的关键。实验终点分析了固态锰氧化物的含量与粒径分布(锰氧化物的体积通过滤饼层悬浊液中锰的浓度与锰氧化物的密度估算,其中锰氧化物的密度以二氧化锰计,即 $\rho = 5.026 \text{ g/cm}^3$),结果如图7所示。

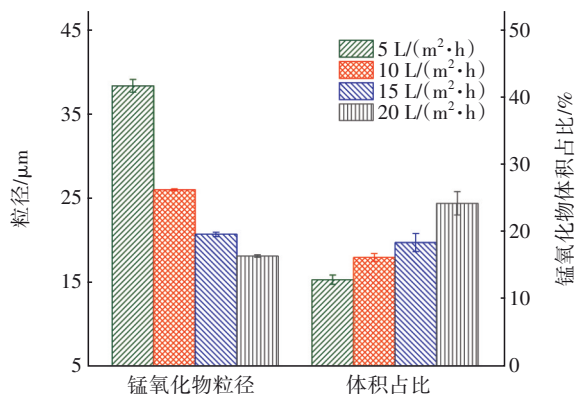


图7 不同通量下锰氧化物的含量与粒径

Fig.7 Content and particle size of manganese oxides at different fluxes

随着运行通量的升高,滤饼层内部的锰氧化物粒径逐渐减小,但其体积占比却不断增加。高通量工况下较短的接触时间使得形成的锰氧化物难以聚集成团,这是不同通量下锰氧化物粒径大小出现差异的原因。同时,锰氧化物团块在滤饼层中互相堆叠,低通量下较大团块之间的孔隙有利于过滤,

与之相比,高通量下数量较多且体积偏小的团块更容易产生堵塞,形成严重的复合污染^[16]。

2.4 滤饼层形态结构分析

在超滤系统的运行过程中,使用OCT观测了不同通量下滤饼层的形态变化,结果如图8所示[从上往下依次为5、10、15和20 L/(m²·h)通量]。在过滤初期,进水中的天然有机物和活性微生物开始被截留,膜表面随机出现由这些物质构成的斑点。随着过滤的进行,进水中的溶解态 Mn^{2+} 开始被去除,黑色的固态锰氧化物在膜表面出现,这些物质对OCT发出的光的反射率低,因此膜截面亮条在图像上表现出黑色的缺口,且锰氧化物越多,膜截面的亮度越低。

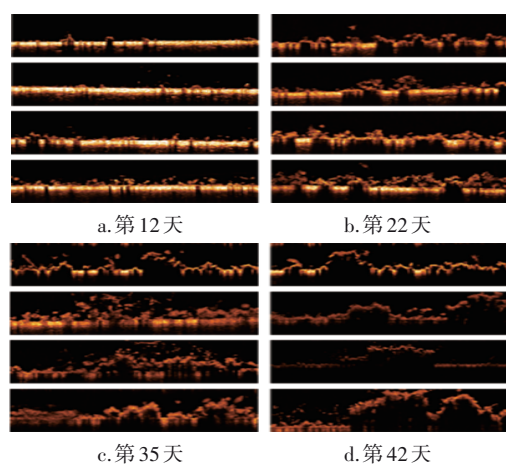


图8 不同通量下滤饼层的OCT观测结果

Fig.8 OCT observation of the cake layer at different fluxes

在第35天时,含有锰氧化物的滤饼层已经具有一定的厚度,并形成了非均质的团块结构;直到第42天,膜截面完全被锰氧化物覆盖,团块结构也进一步稳定。低通量下滤饼层的锰氧化物团块更易聚集,且附近存在透明的低污染区域,而高通量下滤饼层的锰氧化物团块则是相互连接(或被锰氧化物薄层连接),形成严重的膜污染。

通量是导致 Mn^{2+} 去除效果、跨膜压差和滤饼层结构出现差异的重要原因。由于低通量条件下较长的接触时间,使得 Mn^{2+} 与锰氧化物之间的传质更加充分,因此 Mn^{2+} 去除率更高;并且相同时间内截留的悬浮物、胶体等物质更少,而在过滤初期,这些物质是水力阻力的主要来源,因此其跨膜压差相应地更低^[17]。随着进水中溶解态 Mn^{2+} 的去除,滤饼层

中的锰氧化物开始快速积累,并且锰氧化物自身的催化氧化作用让新产生的锰氧化物更倾向于集中在其附近,形成锰氧化物团块,表现出非均质滤饼层的结构^[18]。低通量下较长的接触时间使得 Mn^{2+} 主要非均质团块的上部分被去除,因此其下部分鲜有锰氧化物积累,从而维持一个疏松多孔的状态;与之相反,高通量滤饼层的下部分依旧有锰氧化物持续生成,导致滤饼层整体变得更为密实。此外,高通量条件下相邻的非均质锰氧化物团块之间也能够产生新的锰氧化物,最终让相邻的团块互连接,形成阻力更大的非均质滤饼层。在较大的跨膜压差影响下,高通量系统缺乏向上获取锰氧化物堆积空间的能力,所以高通量下非均质滤饼层往往表现得更加扁平,低通量则表现得像是棱锥和棱台(如图9所示)。

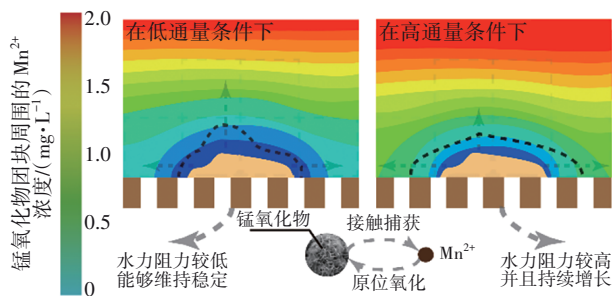


图9 不同通量下锰氧化物对滤饼层结构影响的示意

Fig.9 Schematic diagram illustrating the impact of flux on the cake layer structure of manganese oxides

3 结论

① 超滤系统的锰质活性滤饼层能够有效去除原水中的溶解态 Mn^{2+} (>95%),且兼具去除阿特拉津和西玛津的能力;低通量条件下 Mn^{2+} 与活性滤饼层有更长的接触时间,因此系统对 Mn^{2+} 的去除效果可以更快地接近100%。

② 低通量超滤系统的水力条件可以让滤饼层保持疏松与多孔的结构,这使得超滤系统的跨膜压差极低(≈ 3 kPa),并且能够在不进行任何清洗的条件下长期维持稳定,这一特点使其在分散式供水中具有一定的应用空间。

③ 低通量条件下较低的EPS含量、较长的接触时间、温和的水力条件有利于滤饼层中的锰氧化物自身实现接触氧化循环,表现出更大的粒径;高通量下则不具备这些条件,因此锰氧化物的粒径更小,滤饼层更加密实,水力阻力也更大。

④ 锰氧化物对 Mn^{2+} 的接触氧化作用使滤饼层呈现出相似的非均质结构,而不同的水力条件则让滤饼层在微观结构上展现出差异性;低通量滤饼层团块更易聚集,而高通量滤饼层团块之间则较为分散,且互相连接形成严重的膜污染。

参考文献:

- [1] BUDINGER D, BARRAL S, SOO A K S, *et al.* The role of manganese dysregulation in neurological disease: emerging evidence [J]. *The Lancet Neurology*, 2021, 20(11): 956-968.
- [2] 冉刚,谢康,赵晓勇,等. 净水厂全流程工艺去除水中锰离子的综合评价 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(23): 43-48.
RAN Gang, XIE Kang, ZHAO Xiaoyong, *et al.* Comprehensive evaluation of manganese ion removal from water in the whole process of water purification plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(23): 43-48 (in Chinese).
- [3] 魏献诚,黄廷林,程亚,等. 催化氧化除氨氮/锰技术在滤池改造中的应用研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(3): 1132-1139.
WEI Xiancheng, HUANG Tinglin, CHENG Ya, *et al.* Application of catalytic oxidation for ammonia/manganese removal in the renovation of filter tanks [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(3): 1132-1139 (in Chinese).
- [4] YANG H, YAN Z, 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.
- [5] 梁恒,唐小斌,王金龙,等. 无清洗重力驱动超滤工艺净水效能及机理 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(6): 103-110.
LIANG Heng, TANG Xiaobin, WANG Jinlong, *et al.* Water purification efficiency and mechanism of non-cleaning gravity-driven ultrafiltration process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(6): 103-110 (in Chinese).
- [6] TANG X, QIAO J, WANG J, *et al.* Bio-cake layer based ultrafiltration in treating iron- and manganese-containing groundwater: fast ripening and shock loading [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 128842.
- [7] CHEN R, ZHANG H, LIN D, *et al.* Potential negative

- effects of illumination on gravity-driven membrane system in treating sulfamethoxazole-containing water [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 190: 106839.
- [8] YANG H, TANG X, LUO X, *et al.* Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: formation of active MnO_x and involved mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125707.
- [9] 李圭白, 杨海洋, 仲琳, 等. 锰质滤膜活性对接触氧化除锰及除氨氮效能的影响 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(21): 1-6.
- LI Guibai, YANG Haiyang, ZHONG Lin, *et al.* Effect of manganese membrane activity on the efficiency of contact oxidation for manganese and ammonia nitrogen removal [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(21): 1-6 (in Chinese).
- [10] PETER-VARBANETS M, MARGOT J, TRABER J, *et al.* Mechanisms of membrane fouling during ultra-low pressure ultrafiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 377(1): 42-53.
- [11] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 351-355.
- LIU Ruiping, YANG Yanling, LI Guibai, *et al.* Adsorption behavior of humic acid on the surface of hydrated manganese dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3): 351-355 (in Chinese).
- [12] TRAINER E L, GINDER-VOGEL M, REMUCAL C K. Selective reactivity and oxidation of dissolved organic matter by manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 12084-12094.
- [13] ZHANG H, HUANG C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2421-2430.
- [14] 鄢忠森, 瞿芳术, 梁恒, 等. 超滤膜污染以及膜前预处理技术研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(4): 108-114, 127.
- YAN Zhongsen, QU Fangshu, LIANG Heng, *et al.* Research progress on ultrafiltration membrane contamination and membrane pretreatment technology [J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(4): 108-114, 127 (in Chinese).
- [15] DERLON N, GRUTTER A, BRANDENBERGER F, *et al.* The composition and compression of biofilms developed on ultrafiltration membranes determine hydraulic biofilm resistance [J]. *Water Research*, 2016, 102: 63-72.
- [16] 熊斌, 李星, 杨艳玲, 等. 接触氧化/超滤除铁除锰组合工艺的净化效能 [J]. *中国给水排水*, 2014, 30(1): 30-33.
- XIONG Bin, LI Xing, YANG Yanling, *et al.* Purification efficiency of combined contact oxidation/ultrafiltration iron and manganese removal process [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(1): 30-33 (in Chinese).
- [17] 王晓丹, 王志军, 尚庆海, 等. 高硬度含铁含锰地下水的处理 [J]. *给水排水*, 2015, 41(4): 17-19.
- WANG Xiaodan, WANG Zhijun, SHANG Qinghai, *et al.* Treatment of high hardness groundwater with iron and manganese [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2015, 41(4): 17-19 (in Chinese).
- [18] CHANG H, SUN W, WANG Y, *et al.* Effects of organics concentration on the gravity-driven membrane (GDM) filtration in treating iron- and manganese-containing surface water [J]. *Water Research*, 2022, 226: 119223.
-
- 作者简介: 汪锐(1999-), 男, 安徽舒城人, 硕士研究生, 研究方向为膜法水处理技术。
E-mail: uiwangr@qq.com
收稿日期: 2023-02-05
修回日期: 2023-03-01

(编辑: 李德强)