

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.009

# Fe<sup>2+</sup>/PMS同步处理锰和有机物复合污染原水

陶 辉<sup>1,2</sup>, 顾 颖<sup>2,3</sup>, 林 涛<sup>1,2</sup>, 蒋福春<sup>4</sup>, 张 雪<sup>4</sup>

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 南京水务集团有限公司, 江苏 南京 210002; 4. 苏州市自来水有限公司, 江苏 苏州 215124)

**摘 要:** 针对复合污染原水中锰和天然有机物的同步去除问题,研究了亚铁/过氧单硫酸盐(Fe<sup>2+</sup>/PMS)体系的去除途径和效果。结果表明:在复合污染条件下,当原水中Mn<sup>2+</sup>由0增加至1.0 mg/L时,Fe<sup>2+</sup>/PMS体系对DOC和UV<sub>254</sub>的去除率分别提高了7.39%和3.58%,而出水锰浓度为0.01~0.79 μg/L,表明Fe<sup>2+</sup>/PMS体系可以同步去除复合污染原水中的锰和天然有机物。机理分析表明,Mn<sup>2+</sup>的存在促进了Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>循环,强化自由基产生的同时促进了Fe<sup>3+</sup>的生成,且其氧化产物MnO<sub>2</sub>具有较好的助凝作用。动力学分析表明,Mn<sup>2+</sup>对Fe<sup>2+</sup>/PMS体系的强化作用主要在慢速反应阶段,提高了对有机物的去除效果。

**关键词:** 亚铁; 过氧单硫酸盐; 复合污染; 锰; 天然有机物; 同步去除

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0064-06

## Fe<sup>2+</sup>/PMS System for Simultaneous Removal of Manganese and Organic Matter from Combined Polluted Raw Water

TAO Hui<sup>1,2</sup>, GU Ying<sup>2,3</sup>, LIN Tao<sup>1,2</sup>, JIANG Fu-chun<sup>4</sup>, ZHANG Xue<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lagers <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Nanjing Water Group, Nanjing 210002, China; 4. Suzhou Water Supply Co. Ltd., Suzhou 215124, China)

**Abstract:** To achieve simultaneous removal of manganese and natural organic matter from combined polluted raw water, the removal pathway and performance of ferrous/peroxymonosulfate (Fe<sup>2+</sup>/PMS) system were investigated. When the Mn<sup>2+</sup> concentration in combined polluted raw water increased from 0 to 1.0 mg/L, the removal rates of DOC and UV<sub>254</sub> in the Fe<sup>2+</sup>/PMS system increased by 7.39% and 3.58%, respectively, and the manganese concentration in effluent ranged from 0.01 μg/L to 0.79 μg/L, indicating that the system could be used for simultaneous removal of manganese and natural organic matter from combined polluted raw water. The mechanism analysis showed that the presence of Mn<sup>2+</sup> promoted the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> cycle, enhanced the formation of free radicals and promoted the formation of Fe<sup>3+</sup>, and its oxidation product MnO<sub>2</sub> had a good coagulation performance. The kinetic analysis showed that Mn<sup>2+</sup> enhanced the coagulation of Fe<sup>2+</sup>/PMS system mainly at the slow reaction stage, thus improved the removal efficiency of organic matter.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3203702)

**Key words:** ferrous; peroxymonosulfate; combined pollution; manganese; natural organic matter; simultaneous removal

以往锰污染主要出现在地下水领域,但近年来地表水也受到锰或其与有机物的复合污染<sup>[1-3]</sup>。在地表水中,锰通常会与天然有机物形成络合物,难以通过曝气的方式将其氧化,而采用液氯、次氯酸钠等氧化剂时则会带来消毒副产物等问题<sup>[4-5]</sup>。过硫酸盐氧化技术是以产生硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)为基础的高级氧化技术,能够有效地氧化复杂稳定的有机物,并可实现其部分或全部矿化<sup>[6-7]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>通常由Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>等过渡金属活化过氧单硫酸盐(PMS)产生,而过渡金属自身则被氧化成高价态物质<sup>[8]</sup>。在采用Fe<sup>2+</sup>作为活化剂时,其会被氧化成具有混凝作用的Fe<sup>3+</sup>,从而形成同步氧化/混凝体系。上述体系与超滤(UF)的组合工艺操作简单且对水中有机物、浊度和微生物等具有优异的控制效果,在分散供水领域应用前景良好<sup>[9]</sup>。Mn<sup>2+</sup>也可活化PMS生成SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>,而Mn<sup>2+</sup>则被氧化为MnO<sub>2</sub>胶体并在后续沉淀、过滤工艺中得到去除。但在锰和有机物复合污染条件下,络合态Mn<sup>2+</sup>的催化效果及其是否会竞争自由基从而影响对有机物的去除尚未见系统性报道。

因此,笔者开展了地表水中锰和有机物复合污染条件下Fe<sup>2+</sup>/PMS/UF体系的研究,以期实现Mn<sup>2+</sup>和有机物的同步去除。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验方法

水样采用纯水(18.2 MΩ·cm, Milli-Q)配制,加入适量腐殖酸(1.0 g/L,以DOC计)和高岭土,搅拌24 h,以模拟单独有机物污染原水;再加入硫酸锰(1.0 g/L),以模拟锰和有机物复合污染原水。配制水样具体水质如下:DOC为3.4~3.5 mg/L, Mn<sup>2+</sup>浓度分别为0、0.2、0.4、0.6和1.0 mg/L, UV<sub>254</sub>为0.43~0.44 cm<sup>-1</sup>,浊度为22~23 NTU。

高级氧化试验设置Fe<sup>2+</sup>与PMS物质的量之比为1:1<sup>[6]</sup>,向1 L水样中依次加入一定量的Fe<sup>2+</sup>和PMS激活氧化反应,在200 r/min的转速下快速搅拌1 min,接着在50 r/min的转速下慢速搅拌20 min,反应结束后沉淀30 min,取上清液进行超滤。

在单独混凝的对比试验中,向1 L水样中加入

一定量的FeCl<sub>3</sub>(1.0 g/L)或FeSO<sub>4</sub>(1.0 g/L),后续步骤与高级氧化试验相同。

### 1.2 分析方法

采用总有机碳分析仪测定DOC;采用紫外可见分光光度计测定UV<sub>254</sub>;采用浊度仪测定浊度;采用电感耦合等离子体质谱仪测定铁、锰离子浓度;采用分子荧光光谱仪检测有机物的荧光强度;采用扫描电子显微镜检测絮体形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sup>2+</sup>/PMS体系对单独有机物的去除

不同浓度梯度的Fe<sup>2+</sup>/PMS对DOC及UV<sub>254</sub>的去除效果如图1所示。

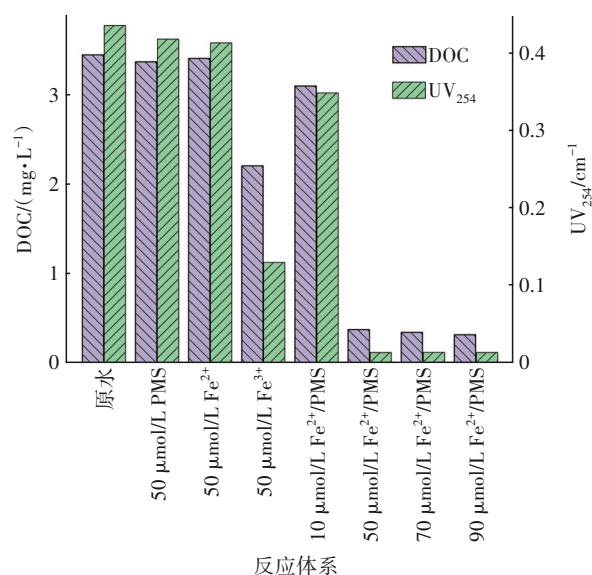


图1 不同浓度梯度的Fe<sup>2+</sup>/PMS对DOC及UV<sub>254</sub>的去除效果

Fig.1 Removal effect of DOC and UV<sub>254</sub> in Fe<sup>2+</sup>/PMS system at different concentrations

由图1可知,单独PMS的氧化能力较弱,因此对有机物的去除效果较差;Fe<sup>2+</sup>的混凝作用较Fe<sup>3+</sup>弱,故其对有机物的去除能力也较弱。Fe<sup>3+</sup>(50 μmol/L)对DOC的去除率达到36%,对UV<sub>254</sub>的去除率则达到70.88%,这是因为UV<sub>254</sub>主要代表水体中腐殖质类大分子有机物以及含有不饱和键的芳香族化合物,易于被混凝去除<sup>[10]</sup>。

当同时投加Fe<sup>2+</sup>和PMS时,其对有机物起到了更好的去除效果:随着投加量由10 μmol/L增加到

50  $\mu\text{mol/L}$ , DOC 去除率由 10.10% 增加到 89.10%,  $\text{UV}_{254}$  去除率则由 20.00% 增加到 96.65%。在  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系中,  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PMS 生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ <sup>[9]</sup>, 氧化并矿化部分有机物, 而  $\text{Fe}^{2+}$  自身则被氧化为混凝作用较强的  $\text{Fe}^{3+}$ , 从而强化了后续对有机物的去除。但当投加量继续增加至 90  $\mu\text{mol/L}$  时, DOC 和  $\text{UV}_{254}$  的去除率几乎没有提高。这主要是由于高投加量下过量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  会发生强烈的相互淬灭反应<sup>[11]</sup>, 故该反应体系中  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  的最佳投加量为 50  $\mu\text{mol/L}$ 。另外, 有研究表明,  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系中原位生成的  $\text{Fe}^{3+}$  较直接投加的  $\text{Fe}^{3+}$  混凝效果更好<sup>[12]</sup>, 从而进一步提高了对有机物的去除效果。

## 2.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 体系对复合污染的净化效能与机理

### 2.2.1 对复合污染的净化效能

图2为  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系对  $\text{Mn}^{2+}$  与有机物复合污染原水的处理效果。

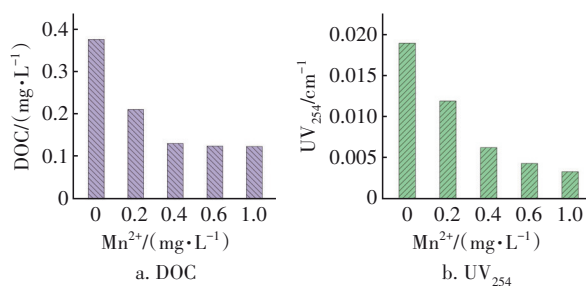


图2  $\text{Mn}^{2+}$  对  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  去除 DOC 和  $\text{UV}_{254}$  效果的影响

Fig.2 Effect of  $\text{Mn}^{2+}$  on the removal of DOC and  $\text{UV}_{254}$  in  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  system

由图2可知, 当  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  投加浓度均为 50  $\mu\text{mol/L}$  时, 随着原水中  $\text{Mn}^{2+}$  由 0 增至 1.0  $\text{mg/L}$ , 体系对 DOC、 $\text{UV}_{254}$  的去除率分别提高了 7.39%、3.58%。表明在复合污染条件下,  $\text{Mn}^{2+}$  不但没有与有机物竞争活性自由基, 反而强化了  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系对有机物的去除效果。

$\text{Mn}^{2+}$  强化  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系对有机物的去除可能存在以下 3 种途径:

①  $\text{Mn}^{2+}$  本身可以活化 PMS, 相当于增加了活化剂的用量<sup>[8]</sup>。图3为不同活化剂活化 PMS 降解有机物的效果。可知, 在投加量和反应时间相同的条件下,  $\text{Mn}^{2+}/\text{PMS}$  对有机物的降解效果显著低于  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  反应体系, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  对 PMS 的活化作用较  $\text{Fe}^{2+}$  弱。而在本研究中,  $\text{Mn}^{2+}$  最大浓度仅为 1.0  $\text{mg/L}$  (18  $\mu\text{mol/L}$ ), 远低于  $\text{Fe}^{2+}$  的投加量, 因此认为本途径作用较弱。

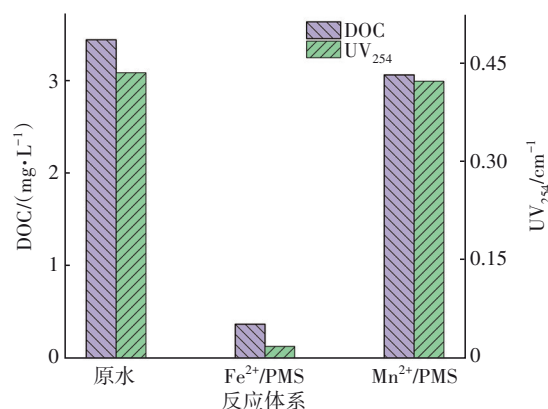


图3 不同活化剂活化 PMS 降解有机物的效果 ( $\text{Mn}^{2+}=\text{Fe}^{2+}=\text{PMS}=50 \mu\text{mol/L}$ )

Fig.3 Effect of different activators activating PMS to degrade organic matter ( $\text{Mn}^{2+}=\text{Fe}^{2+}=\text{PMS}=50 \mu\text{mol/L}$ )

②  $\text{Mn}^{2+}$  可以促进  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环。  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  标准氧化还原电位为 1.5 V,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  氧化还原电位为 0.77 V,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  氧化还原电位为 0.51 V, 故铁和锰在热力学上存在电子相互转移作用。分子轨道理论证实  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的供电子轨道和接收电子轨道在空间上不同, 表明  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化和  $\text{Mn}^{4+}$  的还原是通过单电子转移进行的,  $\text{Mn}^{2+}$  氧化过程中产生的中间态  $\text{Mn}^{3+}$  可以作为电子穿梭体在  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原循环中发挥重要作用, 见式(1)和式(2)<sup>[13-15]</sup>。

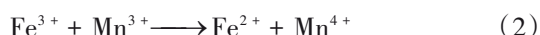
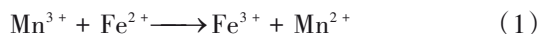


图4(a)为  $\text{Mn}^{2+}$  对  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系中  $\text{Fe}^{2+}$  的影响。可知, 体系内残余  $\text{Fe}^{2+}$  浓度随着初始  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的增加而减少, 有  $\text{Mn}^{2+}$  参加的体系  $\text{Fe}^{2+}$  转化率相较于无  $\text{Mn}^{2+}$  参加的体系提高了 1.78%~9.01%。  $\text{Fe}^{2+}$  转化率的提高, 一方面促进了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  自由基的生成, 从而增强  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系的氧化作用, 另一方面强化了具有混凝作用的  $\text{Fe}^{3+}$  生成并进而增强对有机物的去除。

③  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  体系中的最终氧化产物是新生态水合  $\text{MnO}_2$ , 其对有机物具有较好的吸附作用, 从而强化了对有机物的去除<sup>[16]</sup>。但由于复合污染原水中  $\text{Mn}^{2+}$  最高仅为 1.0  $\text{mg/L}$ , 生成的水合  $\text{MnO}_2$  也有限, 故本途径作用也应较弱。吸附有机物后的水合  $\text{MnO}_2$  胶体可在后续的沉淀和超滤过程中得到有效去除<sup>[8]</sup>, 超滤出水残余  $\text{Mn}^{2+}$  浓度低于 0.07  $\mu\text{g/L}$  [见图4(b)]。

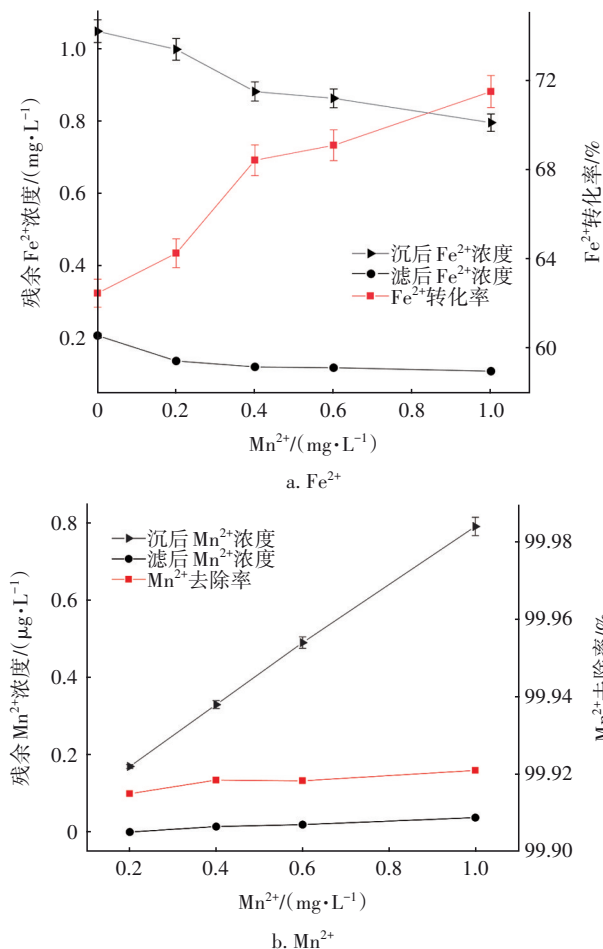


图4 Mn<sup>2+</sup>对Fe<sup>2+</sup>/PMS体系残余Fe<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>浓度的影响  
Fig.4 Effect of Mn<sup>2+</sup> on the remaining Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> concentration in Fe<sup>2+</sup>/PMS system

Fe<sup>2+</sup>/PMS体系对复合污染原水浊度也具有较好的去除效果(见表1)。同步氧化/混凝结束并沉淀30 min后的上清液浊度均接近1 NTU,表明原位生成的Fe<sup>3+</sup>具有较好的混凝作用;经超滤处理后,出水浊度均低于0.1 NTU。因此,Fe<sup>2+</sup>/PMS体系可以同步去除有机物、Mn<sup>2+</sup>和浊度,适用于锰和有机物复合

污染原水的处理。

表1 Fe<sup>2+</sup>/PMS/UF体系对浊度的去除  
Tab.1 Removal of turbidity in Fe<sup>2+</sup>/PMS/UF system

Mn <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	原水浊度/NTU	氧化后浊度/NTU	超滤后浊度/NTU
0	22.59	1.01	0.09
0.2	22.58	0.96	0.07
0.4	22.51	0.95	0.06
0.6	22.50	0.75	0.06
1.0	22.50	0.75	0.06

2.2.2 动力学分析

Fe<sup>2+</sup>/PMS对复合污染原水中有有机物的去除可以用拟一级反应动力学描述。一般认为Fe<sup>2+</sup>和PMS之间的氧化反应十分迅速,可在较短时间(1 min)内完成,而混凝反应则相对缓慢<sup>[10]</sup>。

表2列出了Mn<sup>2+</sup>对Fe<sup>2+</sup>/PMS体系降解DOC反应速率的影响,其中k<sub>app1</sub>和k<sub>app2</sub>分别为快速反应阶段(反应前30 s)和慢速反应阶段(反应2 min后)的表观反应速率常数。可知,二者均随Mn<sup>2+</sup>浓度的增加而变大,表明Mn<sup>2+</sup>对两个阶段的降解效能均具有强化作用。与k<sub>app1</sub>相比,k<sub>app2</sub>受Mn<sup>2+</sup>浓度影响较大,表明Mn<sup>2+</sup>对Fe<sup>3+</sup>混凝及MnO<sub>2</sub>吸附的强化作用主要体现在慢速反应阶段。但也应注意到,Fe<sup>3+</sup>和MnO<sub>2</sub>的生成均在快速反应阶段,但此时二者的混凝与吸附速率较慢,因此其对有机物的强化去除主要体现在慢速反应阶段。分析可知,在快速反应阶段Mn<sup>2+</sup>提高了Fe<sup>2+</sup>的转化率,促进了PMS的分解,提高了SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH的产率,但由于以腐殖酸为代表的天然有机物较为稳定,难以被彻底矿化,因此在快速阶段k<sub>app1</sub>增加有限。结合2.2.1节,可知Mn<sup>2+</sup>对Fe<sup>2+</sup>/PMS降解DOC的强化作用以加强混凝为主,即以途径②为主,以途径①和③为辅。

表2 Fe<sup>2+</sup>/PMS体系降解DOC的动力学分析

Tab.2 Kinetic analysis of the degradation of DOC in Fe<sup>2+</sup>/PMS system

Mn <sup>2+</sup> 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> 浓度/(μmol·L <sup>-1</sup> )	PMS浓度/(μmol·L <sup>-1</sup> )	k <sub>app1</sub> /min <sup>-1</sup>	k <sub>app1</sub> 变化率/%	k <sub>app2</sub> /min <sup>-1</sup>	k <sub>app2</sub> 变化率/%	R <sup>2</sup>
0	50	50	1.646 38	—	0.000 90	—	0.991 2
0.2	50	50	1.679 65	2.02	0.001 16	34.88	0.971 0
0.4	50	50	1.714 72	4.15	0.001 37	59.30	0.974 5
0.6	50	50	1.737 33	5.52	0.001 49	73.25	0.960 6
1.0	50	50	1.765 22	7.22	0.002 03	136.05	0.943 8

2.2.3 三维荧光分析

复合污染原水经不同反应体系处理后荧光光

谱的变化如图5所示。采用Zhou等<sup>[17]</sup>的方法可将有机物三维荧光光谱分为I和II(芳香族蛋白类)、



Ⅲ(富里酸类)、Ⅳ(可溶性微生物代谢产物)和Ⅴ(腐殖酸类)5个区域。如图5(a)所示,原水中明显的荧光特征峰位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=220\text{ nm}/295\text{ nm}$ (Ⅰ和Ⅱ区)、 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=230\text{ nm}/495\text{ nm}$ (Ⅲ区)、 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=280\text{ nm}/310\text{ nm}$ (Ⅳ区)和 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=270\text{ nm}/485\text{ nm}$ (Ⅴ区)。混凝和吸附可以聚集大量的荧光基团,且絮体中金属离子可以和有机物形成络合物从而产生荧光淬灭<sup>[18]</sup>。氧化则是通过氧化还原反应破坏有机物结构,进而破坏荧光基团结构,改变有机物荧光特性,一般认为氧化优先去除腐殖酸、富里酸类有机物<sup>[19]</sup>。原水经处理后Ⅲ区和Ⅴ区荧光峰明显降低,Ⅰ和Ⅱ区以及Ⅳ区荧光峰略有降低。利用区域荧光积分法<sup>[17]</sup>解析三维荧光光谱,3种方式的处理效果: $\text{Mn}^{2+}$ 存在时 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ (以下简称 $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ )> $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ > $\text{Fe}^{3+}$ 。

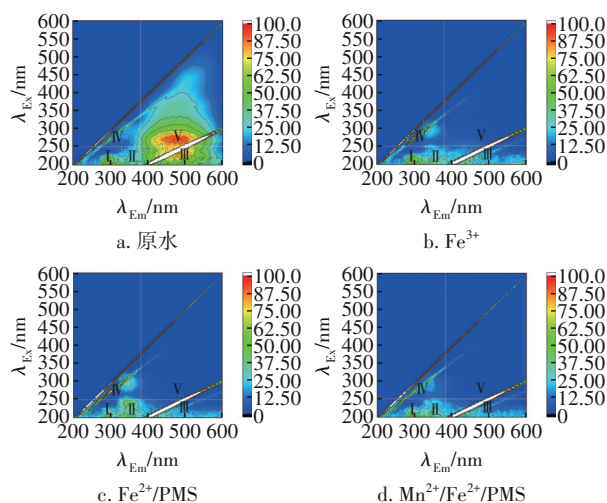


图5 不同反应体系对原水三维荧光光谱的影响

Fig.5 Effect of different reaction systems on 3D fluorescence spectrum of raw water

原水经 $\text{Fe}^{3+}$ 混凝后,Ⅴ区荧光强度降低了91.55%,显著高于Ⅲ区,Ⅰ、Ⅱ区及Ⅳ区荧光强度分别降低了10.76%和2.66%,这是因为混凝优先去除腐殖质类疏水性高分子质量有机物(Ⅴ区),而亲水性的芳香族蛋白类有机物(Ⅰ和Ⅱ区)则难以通过混凝去除<sup>[20]</sup>。与单纯 $\text{Fe}^{3+}$ 混凝相比, $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 处理后Ⅰ和Ⅱ区、Ⅲ区及Ⅴ区荧光强度分别降低了10.04%、5.66%和3.87%,主要原因包括:① $\text{Fe}^{2+}$ 活化PMS生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可与有机物反应从而破坏其荧光基团<sup>[19]</sup>;②原位生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 混凝作用更强<sup>[12]</sup>。 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 处理后Ⅳ区荧光强度略有增加,可

能是因为自由基在氧化有机物过程中生成了具有荧光的中间产物。相较于单独 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 氧化体系,经 $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 处理后Ⅰ和Ⅱ区、Ⅲ区、Ⅳ区及Ⅴ区的荧光强度分别降低了3.79%、0.51%、39.04%和0.12%,其中Ⅲ区和Ⅴ区荧光强度下降有限,而Ⅳ区荧光强度下降明显,推测原因如下:①自由基氧化能力增强,体系内未生成新的荧光中间产物;② $\text{Fe}^{3+}$ 混凝作用增强以及 $\text{MnO}_2$ 的吸附作用。

### 3 结论

①  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{UF}$ 可以同时去除有机物和 $\text{Mn}^{2+}$ ,适用于复合污染原水的处理。

② 原水中的 $\text{Mn}^{2+}$ 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 反应体系具有强化作用,主要在于促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环,提高 $\text{Fe}^{2+}$ 转化率进而增强自由基和 $\text{Fe}^{3+}$ 的生成。

③ 动力学分析表明 $\text{Mn}^{2+}$ 的强化作用主要体现在慢速反应阶段, $\text{MnO}_2$ 的助凝作用和 $\text{Fe}^{3+}$ 的生成起到了强化混凝的效果,从而强化了对有机物的去除。

### 参考文献:

- [1] DU X, YANG W P, LIU Y, *et al.* Removal of manganese, ferrous and antibiotics from groundwater simultaneously using peroxymonosulfate-assisted in-situ oxidation/coagulation integrated with ceramic membrane process [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 252(1): 117492.
- [2] TIAN X, ZHANG R F, HUANG T L, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by  $\text{MeO}_2$ : side effect of ammonium presence on manganese removal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 77: 346–353.
- [3] 李伟光, 吕龙义, 张泽, 等. 微絮凝强化两级过滤工艺处理复合污染地下水的效能分析[J]. 净水技术, 2021, 40(11): 41–48, 61.  
LI Weiguang, LÜ Longyi, ZHANG Ze, *et al.* Analysis on effectiveness of enhanced two-stage filtration process with micro-flocculation for compound polluted groundwater treatment [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(11): 41–48, 61 (in Chinese).
- [4] 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).
- [ 5 ] CHEN K C, WANG Y H. The effects of Fe-Mn oxide and TiO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the formation of disinfection by-products in catalytic ozonation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253: 84-92.
- [ 6 ] WANG S Z, WANG J L. Trimethoprim degradation by Fenton and Fe( II )-activated persulfate processes [J]. Chemosphere, 2018, 191: 97-105.
- [ 7 ] 刘衡锡, 张乃东, 朱正江. 硫酸自由基在水处理中的反应特性[J]. 科学通报, 2012, 57(36): 3493-3499. LIU Hengxi, ZHANG Naidong, ZHU Zhengjiang. Response characteristics of sulfate radicals in water treatment [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57 (36): 3493-3499 (in Chinese).
- [ 8 ] WANG J Q, HASAER B, YANG M, *et al.* Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): comparison between Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> [J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136530.
- [ 9 ] CHENG X X, LIANG H, DING A, *et al.* Ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation as a pretreatment for ceramic ultrafiltration membrane: control of natural organic matter fouling and degradation of atrazine [J]. Water Research, 2017, 113: 32-41.
- [ 10 ] 成小翔. 基于氧化的预处理方法对超滤膜污染及净水效能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017. CHENG Xiaoxiang. Effects of Oxidation Based Pretreatments on Ultrafiltration Membrane Fouling and Water Purification Efficiency [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).
- [ 11 ] LIU G H, LI C, STEWART B A, *et al.* Enhanced thermal activation of peroxymonosulfate by activated carbon for efficient removal of perfluorooctanoic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125722.
- [ 12 ] CHENG X X, LIANG H, DING A, *et al.* Application of Fe( II )/peroxymonosulfate for improving ultrafiltration membrane performance in surface water treatment: comparison with coagulation and ozonation [J]. Water Research, 2017, 124: 298-307.
- [ 13 ] LI Q Q, XIE L, JIANG Y, *et al.* Formation and stability of NOM-Mn( III ) colloids in aquatic environments [J]. Water Research, 2019, 149: 190-201.
- [ 14 ] HAO H R, ZHANG Q, QIU Y, *et al.* Insight into the degradation of Orange G by persulfate activated with biochar modified by iron and manganese oxides: synergism between Fe and Mn [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101470.
- [ 15 ] RODRIGUEZ S, VASQUEZ L, COSTA D, *et al.* Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe( II ), Fe( III ) and zero valent iron (ZVI) [J]. Chemosphere, 2014, 101: 86-92.
- [ 16 ] LI J, PANG S Y, WANG Z, *et al.* Oxidative transformation of emerging organic contaminants by aqueous permanganate: kinetics, products, toxicity changes, and effects of manganese products [J]. Water Research, 2021, 203: 117513.
- [ 17 ] ZHOU J, WANG J J, BAUDON A, *et al.* Improved fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for fluorescent dissolved organic matter [J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(3): 925-930.
- [ 18 ] YU H R, QU F S, WU Z J, *et al.* Front-face fluorescence excitation-emission matrix (FF-EEM) for direct analysis of flocculated suspension without sample preparation in coagulation-ultrafiltration for wastewater reclamation [J]. Water Research, 2020, 187: 116452.
- [ 19 ] BAGHOTH S A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC [J]. Water Research, 2011, 45 (2): 797-809.
- [ 20 ] OLOIBIRI V, DE CONINCK S, CHYS M, *et al.* Characterisation of landfill leachate by EEM-PARAFAC-SOM during physical-chemical treatment by coagulation-flocculation, activated carbon adsorption and ion exchange [J]. Chemosphere, 2017, 186: 873-883.
- 
- 作者简介:陶辉(1981- ),男,安徽寿县人,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为饮用水处理理论与技术、膜科学与技术。
- E-mail:taohui@hhu.edu.cn
- 收稿日期:2022-07-28
- 修回日期:2022-10-18

(编辑:沈靖怡)